



**Daniela Fortio Pequito**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e  
Bioquímica

## **Desenvolvimento de polímeros condutores para estabilização de solos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Telma Godinho Barroso, Doutora, GEO-Ground Engineering  
Operations

Co-orientador: Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo,  
Professora Catedrática, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor, Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutor, João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Vogal: Doutora, Telma Godinho Barroso



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2017**





**Daniela Fortio Pequito**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e  
Bioquímica

## **Desenvolvimento de polímeros condutores para estabilização de solos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Telma Godinho Barroso, Doutora, GEO-Ground Engineering  
Operations

Co-orientador: Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo,  
Professora Catedrática, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor, Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutor, João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Vogal: Doutora, Telma Godinho Barroso



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2017**



### **Desenvolvimento de polímeros condutores para estabilização de solos**

Copyright ©Daniela Fortio Pequito, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor



Dedico este trabalho aos meus pais, José Pequito e Maria Pequito, por tudo o que já fizeram por mim, estarei eternamente grata!

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood.  
Now is the time to understand more so that we may fear less.”

Marie Curie





# AGRADECIMENTOS

Após a realização deste trabalho, fica finalizada uma das etapas mais importantes que tive, onde conheci pessoas espetaculares que me ajudaram a ultrapassar dificuldades e sempre me apoiaram.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Telma Barroso, por toda a disponibilidade, dedicação, orientação, ajuda, paciência e apoio durante estes meses, mostrando-me que às vezes o problema de não conseguirmos avançar está em não acreditarmos em nós próprios. Gostaria também de agradecer à minha co-orientadora Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Aguiar Ricardo, por toda a disponibilidade, pelas sugestões e apoio ao longo deste trabalho.

Quero agradecer a todas as pessoas da empresa GEO, que me acompanharam e me deram apoio com muito boa disposição e espírito de equipa nestes últimos meses, Jorge Capitão-Mor por me fazer pensar e mostrar pontos de vista diferentes, Leandro Parada por toda ajuda e por momentos como “Deus dá nozes a quem não tem dentes”, Stéphanie Leal por todas as conversas, ajuda e cantorias no laboratório, André Praça por todo o “bom” humor, conselhos e partidas e António Cunha por toda a boa disposição e drama que me animavam nos momentos menos bons.

Quero também agradecer à equipa 520, em especial à Sara Leonardo por todos os “ohhh’s” que tanto me faziam rir mesmo em momentos mais complicados, ao António Tavares por ser o único que me compreende em relação aos peros, pois não são maçãs e à Catarina Rodrigues por ter sido um grande apoio nestes meses, por toda a paciência, ajuda e amizade.

Aos meus colegas de curso, que direta ou indiretamente me apoiaram durante este percurso e pelo companheirismo e amizade ao longo destes anos, Manuela Sevinete, Nuno Lopes, Rafael Carrilho, Guillaume Figueira, Daniel Carmo, Filipe Rocha, Filipe Patrício, Marta Faria, João Vasques, João Dinis, João Bentes e David Liebermann.

Aos meus amigos de Arraiolos, Filipa Gamas, Manel Mendes, Rui Anjos, Ricardo Silva, Mariana Lima, Daniel Requetim e Rita Pereira por todo o apoio e boa disposição que me deram.

Ao meu namorado Pedro Madeira, a paciência, amizade, amor e por toda a força dada, um obrigada nunca irá chegar.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer à minha família por todo o apoio incondicional dado. Aos meus pais, José Pequito e Maria Pequito, pela oportunidade que me deram e por todo o esforço que fizeram para que conseguisse fazer este percurso, às minhas irmãs, Ana Pequito e Paula Pequito por toda a motivação e ao meu sobrinho Martim, sem eles nunca teria conseguido. Não há palavras para descrever o quão grata estou a todos.



# ABSTRACT

In this work, water-soluble anionic acrylamide based polymers for stabilization of fluids during the preparation of moulded stakes and moulded walls were developed. The final objective was to synthesize an anionic acrylamide based polymer, having a density within 1.0 and 1.4 g/cm<sup>3</sup>, a solubility in water in a ratio of 1 gram per liter of distilled water, a viscosity superior to 300 s/quart, electric conductivity at pH equal or above 11 and at 50 cm under the ground. The synthesized polymers, sulfonated polyaniline (SPANI), anionic polyacrylamide – sulfonated polyaniline (APAM – SPANI), anionic polyacrylamide – graphite and anionic polyacrylamide – reduced graphene oxide (APAM – OGr) were characterized according to viscosity measurements, using a Marsh funnel, the chemical composition, through FTIR-ATR, and electric conductivity which was analyzed through the sensor DDS-307. For the selected polymers, the ones that were able to achieve the target objectives, SEM clay suspension tests and anionicity measurements were also performed.

The runs which enable the preparation of polymers with the most adequate characteristics for the application envisaged in this study were: run 40, compound of APAM – SPANI, with a viscosity of 945 s/quart and conductivity at pH=11 of  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm; run 51, compound APAM – graphite, with a viscosity of 660 s/quart and conductivity of  $4.5 \times 10^{-4}$  S/cm; and run 63, compound APAM – rOG, viscosity of 1025 s/quart and conductivity of  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm. To refer that, one of the proposed objectives in this work, the measurement of conductivity at 50 cm under the soil was not performed due to limitations of the sensor. Only at 10 cm were possible to perform the measurements. Relatively to the clay suspension tests, it was noticeable that the compound with greater capacity of clay suspension within the ratio defined in the objectives, 1:1 polymer in distilled water, was the compound APAM – rGO, run 63 with a density value of 1.04 g/cm<sup>3</sup>, however far way of the maximum target value, 1.40 g/cm<sup>3</sup>.

**Keywords:** Soil stabilization; Polymers; Anionic polyacrylamide; Sulfonated polyaniline; Graphite; Reduced graphene oxide.



# RESUMO

Neste trabalho desenvolveram-se polímeros com base de acrilamida aniônica solúveis em água para aplicar como fluido de estabilização, na preparação de estacas ou paredes moldadas. O objetivo final é o desenvolvimento de polímeros de base de acrilamida aniônica, que numa gama de densidade de 1.0 a 1.4 g/cm<sup>3</sup> sejam solúveis em água num rácio de 1 grama por litro de água destilada, consigam atingir uma viscosidade superior a 300 s/quarto, apresentem condutividade elétrica a pH maior ou igual a 11 e numa profundidade de 50 cm. Os polímeros sintetizados, polianilina sulfonada (SPANI), sistema poliacrilamida aniônica – polianilina sulfonada (PAMA – SPANI), sistema poliacrilamida aniônica – grafite e sistema poliacrilamida aniônica – óxido de grafeno reduzido (PAMA – OGr), foram caracterizados com medições de viscosidade, efetuadas num funil de Marsh, composição química dos polímeros, analisada por FTIR-ATR e a condutividade elétrica através do sensor DDS-307. Para os polímeros selecionados, que alcançando os objetivos detinham as melhores condições de operação, foram caracterizados por SEM, testes de suspensão em argila e anionicidade.

Os ensaios que apresentam as características mais adequadas para a aplicação em estudo foram: ensaio 40, sistema PAMA – SPANI, com viscosidade de 945 s/quarto e condutividade a pH=11 de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm; ensaio 51, sistema PAMA – grafite, viscosidade de 660 s/quarto e condutividade de  $4.5 \times 10^{-4}$  S/cm, e ensaio 63, viscosidade de 1025 s/quarto e condutividade de  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm. De referir que, dos objetivos propostos neste trabalho, a medição de condutividade numa profundidade de 50 cm não foi realizada devido a limitações do sensor de medição e não devido a limitações dos sistemas estudados. Foi possível medir apenas a 10 cm. Relativamente aos testes de suspensão em argila, verificou-se que o sistema que apresenta maior capacidade de suspender argila no rácio definido nos objetivos, 1:1 polímero em água destilada, é o sistema PAMA – OGr, ensaio 63 com o valor de densidade de 1.04 g/cm<sup>3</sup>, no entanto distante do valor máximo de 1.40 g/cm<sup>3</sup>.

**Palavras-chave:** Estabilização de solos; Polímeros; Poliacrilamida aniônica; Polianilina sulfonada; Grafite; Óxido de grafeno reduzido.



# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XIX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XXI</b>
<b>1. OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
2.1 ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS.....	3
2.1.1 Estabilização de solos em fundações .....	5
2.1.1.1 Bentonite.....	6
2.1.1.2 Polímeros sintéticos como alternativa à bentonite .....	6
2.2 PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS .....	7
2.2.1 Classificação de Polímero em relação à sua origem .....	7
2.2.2 Mecanismos de Polimerização .....	8
2.2.3 Processos de Polimerização.....	8
2.2.4 Poliacrilamida .....	9
2.2.5 Polímeros Condutores.....	10
2.2.5.1 Poliacetileno .....	12
2.2.5.2 Polipirrol .....	12
2.2.5.3 Polianilina.....	13
2.2.5.4 Grafeno .....	15
2.3 ESTRATÉGIA.....	17
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
3.1 REAGENTES .....	19
3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE.....	19
3.2.1 Síntese de emeraldina hidrociorada.....	19
3.2.2 Síntese de emeraldina (EB).....	20
3.2.3 Síntese de Polianilina Sulfonada (SPANI).....	20
3.2.4 Síntese do sistema PAMA – SPANI.....	21
3.2.5 Síntese do sistema PAMA – Grafite.....	21
3.2.6 Preparação de óxido de grafeno.....	22
3.2.7 Redução do óxido de grafeno com hidrazina hidratada .....	22
3.2.8 Síntese do sistema PAMA – OGr.....	23
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	23
3.3.1 Medição de viscosidade .....	23
3.3.2 Análise da anionicidade.....	24
3.3.3 Análise morfológica de polímero: Técnica SEM (Scanning Electron Microscope) .....	24
3.3.4 Análise FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	24
3.3.5 Medição do peso molecular do polímero.....	25
3.3.6 Medição da condutividade elétrica .....	26
3.3.7 Medição densidade .....	26

3.3.8	Teste de suspensão .....	26
<b>4.</b>	<b>DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>27</b>
4.1	ESTUDO DA POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (PAMA) .....	27
4.2	ESTUDO DO SISTEMA POLIACRILAMIDA ANIÔNICA – POLIANILINA SULFONADA (PAMA – SPANI).....	28
4.2.1	Síntese de emeraldina hidrociorada (EBh).....	29
4.2.2	Síntese de emeraldina base (EB).....	31
4.2.3	Síntese da polianilina sulfonada .....	33
4.2.4	Estudo do sistema Poliacrilamida aniônica – Polianilina sulfonada.....	36
4.2.4.1	Efeito do tempo de adição de SPANI ao sistema.....	36
4.2.4.1	Efeito da quantidade de SPANI no sistema.....	38
4.2.4.2	Efeito da quantidade de MBA no sistema.....	39
4.3	ESTUDO DO SISTEMA POLIACRILAMIDA ANIÔNICA – ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ...	44
4.3.1	Estudo do sistema PAMA – Grafite.....	44
4.3.1.1	Efeito do tempo de adição de grafite no sistema .....	44
4.3.1.2	Efeito da quantidade de massa de grafite introduzida no sistema .....	46
4.3.2	Síntese de óxido de grafeno.....	52
4.3.3	Síntese de óxido de grafeno reduzido.....	54
4.3.4	Estudo do sistema PAMA – OGr.....	57
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>63</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>73</b>



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema dos agentes estabilizantes químicos convencionais e não convencionais [31].....	4
Figura 2.2 – Representação da estrutura química da Poliacrilamida .....	9
Figura 2.3 – Estrutura química do Poliacetileno .....	12
Figura 2.4 – Estrutura química do Polipirrol .....	12
Figura 2.5 – Estrutura química da Polianilina.....	13
Figura 2.6 – Representação esquemática da escala de condutividade elétrica (Adaptado de [146], [147], [155], [171]) .....	14
Figura 2.7 – Estrutura química do grafeno.....	15
Figura 3.1 – Funil de Marsh.....	24
Figura 3.2 – Equipamento da análise FTIR-ATR.....	25
Figura 3.3 – Equipamento de medição de peso molecular .....	25
Figura 3.4 – Montagem da medição de densidade.....	26
Figura 3.5 – Montagem do teste de suspensão .....	26
Figura 4.1 – Representação esquemática das quatro etapas de síntese da SPANI.....	28
Figura 4.2 – Representação esquemática da polimerização oxidativa da anilina .....	29
Figura 4.3 – Ensaio 16: a) Produto obtido na síntese; b) EBh seca após 4 h da estufa a 80 °C .....	30
Figura 4.4 – FTIR-ATR dos ensaios 16 a 21 .....	30
Figura 4.5 – Representação esquemática da EBh desdopada; .....	31
Figura 4.6 – Ensaio 22, EB obtida após a filtração.....	32
Figura 4.7 – FTIR-ATR dos ensaios 22 a 27.....	32
Figura 4.8 – Representação esquemática das duas etapas de síntese da SPANI: (1) redução de EB para LEB, imagem b) e (2) sulfonação da LEB para SPANI, imagem c).....	33
Figura 4.9 – FTIR-ATR dos ensaios 28 a 30.....	35
Figura 4.10 – FTIR-ATR dos ensaios 39 a 42.....	37
Figura 4.11 – FTIR-ATR dos ensaios 40, 42, 44 e 45 .....	40
Figura 4.12 – a) SEM do ensaio 13 (PAMA), b) SEM do ensaio 30 (SPANI) e c) SEM do ensaio 40 (PAMA – SPANI); Todas as imagens têm uma ampliação x100.....	41
Figura 4.13 – Misturas obtidas do ensaio 40 entre a solução polimérica e a argila: a) ensaio 46, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 46, após 12 h após a paragem da agitação; c) ensaio 47, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 47, após 12 h após a paragem da agitação; e) ensaio 48, imediatamente após 2 h de agitação; f) ensaio 48 após 12 h após a paragem da agitação .....	43
Figura 4.14 – FTIR-ATR dos ensaios 51, 52 e 53 .....	47
Figura 4.15 – a) SEM do ensaio 13 (PAMA), b) SEM da grafite e c) SEM do ensaio 51 (PAMA – grafite). Todas as imagens têm uma ampliação x250 .....	48
Figura 4.16 – Soluções do ensaio 51, onde a), b), c) representam o dia 1, o dia 2 e o dia 3, respetivamente. Os falcons encontram-se da direita para a esquerda por ordem crescente de pH, 5, 7 e 11. ....	49
Figura 4.17 – Misturas obtidas do ensaio 51 entre a solução polimérica e a argila: a) ensaio 54, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 54, após 12 h após a paragem da agitação; c) ensaio 55, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 55, após 12 h após a paragem da agitação; e) ensaio 56, imediatamente após 2 h de agitação; f) ensaio 56 após 12 h após a paragem da agitação .....	51
Figura 4.18 – Representação esquemática da síntese de óxido de grafeno.....	52
Figura 4.19 – Final da síntese do OG: a) Ensaio 57 e b) Ensaio 59 .....	53
Figura 4.20 – FTIR-ATR dos ensaios 56 a 58.....	53
Figura 4.21 – Representação esquemática da redução química do OG.....	54
Figura 4.22 – FTIR-ATR dos ensaios 60 a 62.....	55
Figura 4.23 – a) SEM de grafite, b) SEM do ensaio 57, OG e c) SEM do ensaio 60, OGr. Todas as imagens têm uma ampliação x3000.....	56
Figura 4.24 – FTIR-ATR dos ensaios 59 a 62.....	58
Figura 4.25 – a) SEM do ensaio 60, OGr e b) SEM do ensaio 63,.....	59
Figura 4.26 – Misturas obtidas do ensaio 63 entre a solução polimérica e a argila: a) ensaio 67, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 67 após 12 h após a paragem da	

agitação; c) ensaio 68, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 68, após 12 h após a paragem da agitação .....	60
Figura 7.1 – FTIR-ATR do ensaio 16 e do scale-up do mesmo, síntese de EBh.....	73
Figura 7.2 – FTIR-ATR do ensaio 30 e do scale-up do mesmo, síntese de SPANI.....	73
Figura 7.3 – FTIR-ATR do ensaio 57 e do scale-up do mesmo, síntese de OG.....	74
Figura 7.4 – FTIR-ATR do ensaio 60 e do scale-up do mesmo, síntese de OGr.....	74

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação geral entre os fluidos bentoníticos e poliméricos (Adaptado de [3]) .....	7
Tabela 2.2 – Alguns polímeros condutores (Adaptado [148], [154]) .....	11
Tabela 2.3 – Comparação das características dos polímeros condutores .....	17
Tabela 3.1 – Temperatura correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.1.....	19
Tabela 3.2 – Quantidade de agente redutor correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.3. ....	20
Tabela 3.3 – Quantidade de SPANI e tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.4. ....	21
Tabela 3.4 – Quantidade de grafite e tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.5. ....	22
Tabela 3.5 – Variáveis correspondentes a cada ensaio (adaptado de [196]) .....	22
Tabela 3.6 – Quantidade de OGr e de MBA e o tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.8 .....	23
Tabela 4.1 – Viscosidades obtidas da síntese de PAMA com iniciador redox.....	28
Tabela 4.2 – Temperatura de síntese correspondente a cada ensaio e respectivos rendimentos.....	29
Tabela 4.3 – Condutividades para uma solução de EB em água destilada com concentração de 1g/L e rendimentos obtidos para os ensaios efetuados.....	31
Tabela 4.4 – Condutividade de SPANI em função do volume de agente redutor .....	34
Tabela 4.5 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do tempo de adição da SPANI na síntese de PAMA .....	36
Tabela 4.6 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ) na síntese de PAMA .....	38
Tabela 4.7 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do % ( $m_{\text{MBAI}}/m_{\text{RP}}$ ) na síntese de PAMA – SPANI .....	39
Tabela 4.8 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 40.....	41
Tabela 4.9 – Viscosidade e condutividade em função do tempo de adição de grafite à síntese .....	45
Tabela 4.10 – Viscosidade e condutividade em função da quantidade de grafite introduzida no sistema .....	46
Tabela 4.11 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 51 .....	50
Tabela 4.12 – Quantidades de $\text{NaNO}_3$ e $\text{KMnO}_4$ utilizadas em cada ensaio com os respectivos rendimentos .....	52
Tabela 4.13 – Rendimentos e condutividade obtidos nos ensaios 60 e 62 .....	54
Tabela 4.14 – Viscosidade e condutividade obtidas em função das concentrações de OGr e MBA adicionadas à síntese .....	57
Tabela 4.15 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 63.....	59



# LISTA DE ABREVIATURAS

DMF	Dimetilformamida
FTIR-ATR	Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy
MBA	<i>N,N'</i> -metilenobisacrilamida
OG	Óxido de grafeno
OG <sub>r</sub>	Óxido de grafeno reduzido
PAC	Poliacetileno
PAM	Poliacrilamida
PAMA	Poliacrilamida aniônica
PAMC	Poliacrilamida catiônica
PANI	Polianilina
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno-vinileno)
PPy	Polipirrol
PTh	Politiofeno
RP	Reagentes de polimerização
SEM	Scanning electron microscope
SPANI	Polianilina sulfonada



# 1. OBJETIVOS

Neste trabalho pretende-se desenvolver um polímero de base acrilamida que numa gama de densidade de 1.00 a 1.40 g/cm<sup>3</sup> e quando dissolvido num rácio de 1g em 1L de água destilada, possua viscosidade em cone de Marsh  $\geq 300$  s/quarto, apresente condutividade a pH  $\geq 11$  e numa profundidade de 50 cm. A recolha de dados será executada na superfície do fluido.





## 2. INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil está a recuperar de um período de crise financeira global. Em 2015 esta indústria detinha um valor de 8.5 triliões US\$ (dólares americanos) mas está previsto que de 2016 a 2020 cresça para um valor de 10 triliões US\$ [1]. Este crescimento está diretamente relacionado com o elevado crescimento populacional, sendo cada vez maior a procura de áreas para a construção de infraestruturas. Assim, e apesar do grande avanço das técnicas de engenharia no ramo da indústria civil, no que diz respeito à estabilização de solos na área das fundações, existe ainda espaço e necessidade de tornar os processos mais eficientes e rápidos a nível técnico e logístico [2].

Nas últimas duas décadas, o uso de sistemas poliméricos na área da escavação de elementos de fundação, como alternativa à tradicional bentonite, têm sido alvo de grande atenção por serem uma solução viável a nível técnico, ambiental e económico [3]. Ainda assim, esses mesmos sistemas poliméricos, por serem sistemas orgânicos e de relativa customização fácil, podem ainda ser melhorados para que possam ser neles incorporados outros componentes de forma a monitorizar o fluido por baixo de terra.

### 2.1 ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS

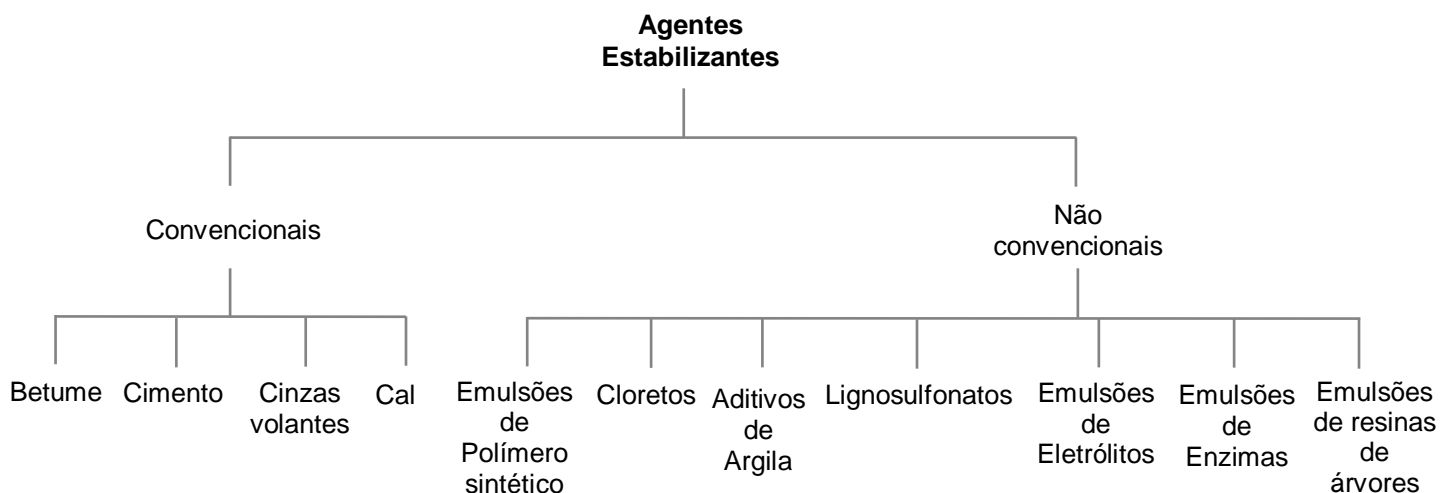
Ao longo da história, a estabilização de solos tem sofrido uma evolução quer ao nível dos equipamentos quer relativamente aos materiais de estabilização usados [4]. A estabilização de solos é um método utilizado há milénios, e a primeira estabilização de solos química foi executada pela civilização Romana, misturando o solo com um agente estabilizante de cal, com o fim de melhorar os caminhos para intercâmbio comercial [5]. Nos dias de hoje, devido à acelerada globalização, cada vez são necessárias maiores áreas para construção. Por conseguinte, áreas que não apresentam as propriedades desejadas para construção têm vindo a ser cada vez mais utilizadas, obrigando ao desenvolvimento de técnicas para construir boas bases e infraestruturas, isto é, fundações ou paredes moldadas para estabilizar os solos [2], [6].

A estabilização de solos é a alteração de uma ou mais propriedades, tais como a rigidez, a compressibilidade, a permeabilidade, a capacidade de inchamento, a sensibilidade à água e a alteração do volume [7]. Os solos podem ser estabilizados para o aumento da resistência e durabilidade dos mesmos ou para evitar a erosão e poeira. Independentemente da aplicação, o resultado final desejado é a criação de um material de solo ou sistema de solos que permanecerá no local sob as condições do projeto. Para tal, dos vários métodos existentes podem-se destacar o mecânico [8], o químico [9], o granular, o eletrocinético [10] e o térmico [7]. Algumas das técnicas usam a combinação destes métodos [11].

A estabilização mecânica inclui medidas físicas para a melhoria de solos, sendo os métodos mais utilizados o de compressão e drenagem. Em relação à compressão, existem dois tipos de força de compactação: estática e vibratória. A compactação estática utiliza o peso da

máquina, aumentando ou diminuindo o peso para alterar a intensidade, como força descendente na superfície do solo, sendo limitada às camadas superiores do solo [12]. Por outro lado, a compactação vibratória para além do peso da máquina utiliza também um mecanismo para aplicar força descendente afetando as camadas superiores e mais profundas do solo [13]. No que se refere à drenagem, esta envolve sistemas subterrâneos de tubos e bombas para extrair água em excesso do solo. A presença de água nas escavações dificulta ou impossibilita trabalhos e modifica o equilíbrio das terras o que provoca instabilidade no fundo da escavação. Assim, de modo a evitar que o terreno perca as suas propriedades geológicas e a humidade nas fundações procede-se à drenagem [14].

A estabilização química depende de reações químicas entre o solo e os aditivos, tais como precipitação [15], polimerização [16], oxidação [17], floculação [18], etc. Esta estabilização é utilizada quando os métodos mecânicos não são adequados e a substituição do solo é impossível ou muito dispendiosa [13]. Os agentes estabilizantes químicos mais comuns, usados para a estabilização de solos são o cimento [19], a cal [20], [21], as cinzas volantes [21], [22] e betume [11], [23], [24]. No entanto, nos últimos anos têm sido estudadas algumas práticas inovadoras, como os agentes estabilizantes não convencionais uma vez que são uma alternativa de menor custo [25]. Estes são: emulsões de polímeros sintéticos [26], cloretos [27], aditivos de argila [28], lignosulfonatos [29], emulsões de eletrólitos [25], emulsões de enzimas [29] e emulsões de resinas de árvore [30]. A Figura 2.1 representa um esquema resumo dos agentes estabilizantes [31]. Para a seleção do aditivo estabilizante, os fatores que devem ser considerados são o tipo de solos a estabilizar, o objetivo para qual a camada estabilizada será utilizada, o tipo de melhoria da qualidade do solo desejada, a força necessária e durabilidade, o custo e as condições ambientais [7].



**Figura 2.1 – Esquema dos agentes estabilizantes químicos convencionais e não convencionais [31]**

A estabilização granular é uma combinação de métodos físicos e químicos para modificar a estrutura do rolamento granular com materiais de cimentação [7].

Na estabilização eletrocinética aplica-se um potencial elétrico ao solo para induzir o transporte físico-químico de cargas elétricas, formando fases de cimentação na dupla camada elétrica localizada na interface das fases sólida e líquida [32].

A estabilização térmica é um método físico de estabilização que utiliza aquecimento ou congelamento para melhorar as propriedades do solo [7].

As diversas técnicas de estabilização de solos descritas acima têm como fim melhorar as condições adversas do terreno de áreas como a construção [33], a agricultura [34], a área militar [33], pavimentos e estradas [21] e fundações [6], sendo o principal foco deste trabalho esta última área.

### **2.1.1 Estabilização de solos em fundações**

A fundação é um componente de uma estrutura de engenharia que pode exibir várias geometrias e que permanece instalada no subsolo. A sua função passa por transmitir as cargas impostas pela estrutura ao terreno subjacente, sem o sobrecarregar. Existem diversos tipos de fundações: fundação superficial [35], fundação profunda [36] e parede moldada [37], [38]. Todavia este trabalho focar-se-á nos seguintes elementos de fundação: a estaca moldada e a parede moldada. A estaca moldada, é um método de fundação profunda que necessita na maioria dos casos de um tipo de revestimento, que não interfira com a escavação, no qual os fluidos de escavação têm um papel de extrema importância. A parede moldada é um muro ou cortina, executada no solo, em grandes painéis sucessivos [39].

A primeira utilização de fluidos de perfuração foi em 1901 no poço *Spindletop* no Texas [40], no entanto até 1980 a estabilidade nas perfurações não demonstrava muito interesse na indústria, e o ponto de viragem deu-se quando Bradley publicou em 1979 um artigo intitulado “Failure of Inclined Boreholes”. A partir deste marco, as perfurações tornaram-se mais complexas e as operações de perfuração foram realizadas em ambientes cada vez mais desafiantes [41].

Os fluidos de escavação são misturas de líquidos, aditivos químicos e/ou gases que conferem estabilização mantendo um equilíbrio mecânico e químico [42]. Classificam-se consoante a sua fase dispersante em fluidos à base de gás, à base de óleo e à base de água [40], [43], [44]. As principais funções destes fluidos são reduzir o atrito, lubrificar e arrefecer a broca de perfuração, formar uma camada de baixa permeabilidade nas paredes da escavação e manter a estabilidade das paredes da escavação [40], [45]. Para determinar as características dos fluidos de escavação são efetuados testes baseados em quatro categorias: peso molecular, viscosidade, perda de fluido e reatividade [44].

Os fluidos à base de água são os mais utilizados, representando em 2015 cerca de 80% dos fluidos de escavação, e podem ser constituídos por água ou salmoura [43]. O tipo de fluido a utilizar depende das condições de escavação e da adição de agentes estabilizantes. Para estes fluidos, os aditivos que se utilizam normalmente, tendo como objetivo aumentar a viscosidade, são a goma xantana [46], a bentonite [47] e a poliacrilamida aniónica [48], [44].

### **2.1.1.1 Bentonite**

O termo bentonite foi dado às argilas plásticas encontradas na região Fort Benton nos EUA em 1898 por Knight [49]. Esta é utilizada como um aditivo de argila na estabilização de solos [31], sendo até 2015 o fluido mais utilizado em escavações [47]. A bentonite é composta essencialmente por argilominerais, de destacar o montmorilonite, e pode-se dividir em duas classes principais, a sódica e a cálcica [50], [51]. Esta argila apresenta a capacidade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de água [50], tem uma excelente capacidade de transporte e suspensão de estacas e quando agitada em água, demonstra uma reação tixotrópica, reagindo como um fluido quando forçado mecanicamente [52], [53], [54]. No entanto, com a sua utilização os sólidos acumulam-se na lama tornando difícil de controlar a viscosidade [44] e endurece em condição de repouso uma vez que a sua viscosidade aumenta [47].

### **2.1.1.2 Polímeros sintéticos como alternativa à bentonite**

Têm-se investigado soluções poliméricas de modo a substituir a bentonite na estabilização de escavações para implantação de elementos de fundação. Esta substituição deve-se a razões técnicas e/ou ambientais [55], uma vez que o fluido sintético não se acumula no terreno. Esta propriedade unida com a biodegradabilidade simplifica a sua eliminação no meio ambiente [39].

O primeiro artigo científico sobre polímeros sintéticos de estabilização de solos foi realizado em 1952 por Hedrick e Mowry [26], desde então centenas de estudos foram realizados nesta área [56], [57], [58], [59], [60], [61]. Existem diversos tipos de polímeros utilizados como fluidos de estabilização, uma vez que é possível modificar as ramificações da cadeia principal de átomos de carbono. Assim, podem-se obter polímeros com capacidade de envolver minerais argilosos e com elevada viscosidade [3]. Ao aumentar o peso molecular das soluções de polímeros a viscosidade também aumenta linearmente [62]. Os polímeros sintéticos mais usados como estabilizantes são os poliácridatos e as poliácridamidas.

Os poliácridatos são materiais sintéticos que possuem uma estrutura central linear de carbono associada a uma diversidade de cadeia laterais. Alguns exemplos deste grupo de polímeros, que tipicamente são aniónicos, são: polímeros vinílicos [63], acetato vinílico [64] e anidrido maleico [65]. As aplicações destes polímeros passam por aumentar a fluidez, controlar a perda de fluido e estabilizar xistos argilosos [39].

As poliácridamidas são solúveis em água apresentando propriedades benéficas de alteração do solo [66], [67]. São usualmente copolímeros compostos por ácido acrílico e acrilamida, sendo designado de poliácridamida parcialmente hidrolisada [39], [68]. Este polímero normalmente fornecido na forma aniónica é utilizado como floculante e como estabilizador de formações do tipo argilitos [39]. No entanto as poliácridamidas podem também ser não iónicas [69] e catiónicas [70].

A Tabela 2.1 representa as diferenças gerais entre os fluidos bentoníticos e poliméricos, de referir que o processo que utiliza fluido bentonítico é mais complexo, necessitando de mais

equipamentos, maior ocupação do terreno e maiores gastos energéticos o que leva a maiores impactos ambientais [3], [71], [72].

**Tabela 2.1 – Comparação geral entre os fluidos bentoníticos e poliméricos (Adaptado de [3])**

	<b>Fluido bentonítico</b>	<b>Fluido polimérico</b>
<b>Preparação</b>	Uso de misturador. Rácio: 30-60 kg de bentonite para 1 m <sup>3</sup> de água	Adição direta num fluxo contínuo de água num tanque de mistura. Rácio: 1 kg de fluido polimérico para 1 m <sup>3</sup> de água. Água previamente tratada com NaOH
<b>Circulação</b>	Bombas centrífugas	Bombas peristálticas
<b>Suporte</b>	Por filtração e formação de <i>cake</i>	Interação química polímero/solo e formação de membrana
<b>Betonagem</b>	Depois de desarenação	Imediata após a escavação ou após a aplicação de aditivos de limpeza
<b>Limpeza</b>	Uso de sistema de desarenação	Decantação natural num tanque de sedimentação
<b>Reutilização</b>	Após desarenação e correção de parâmetros, se necessário	Após passagem por tanque de decantação e correção de parâmetros, se necessário
<b>Eliminação</b>	Deverá ser transferida para uma central onde se possa separar a fase líquida da sólida	Possível tratamento em obra e eliminação como água residual

## 2.2 PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

O termo “polímero” surgiu em 1833 por Jöns Berzelius e é por definição um composto, de elevado peso molecular, que resulta da ligação covalente entre várias moléculas (monómeros) [73]. A década de 1920 marca o início da “era de ouro” nas descobertas sobre síntese de polímeros [74]. Em 1922, Hermann Staudinger introduziu a palavra “macromolécula” para descrever grandes cadeias de moléculas orgânicas ligadas covalentemente contendo mais de 10<sup>3</sup> átomos [75], [76]. Nos últimos anos, têm surgido inúmeros polímeros representando um papel muito importante na nossa vida diária [77].

### 2.2.1 Classificação de Polímero em relação à sua origem

Em relação à sua origem, os polímeros podem-se classificar em naturais (celulose [78], [79], [80], amido [81] e goma “guar” [44]), em semi-sintéticos (borracha vulcanizada [82] e quitosano [83]) e em sintéticos [84] (polietileno [85] e polimetacrilato de metilo [86]). A poliácridamida é também um polímero sintético que devido às suas inúmeras aplicações como agricultura [87], biomedicina [88], agente estabilizante de solos em fundações [89] e tratamento de água [90], será analisada na secção 2.2.4.

### **2.2.2 Mecanismos de Polimerização**

Em 1931, Carothers propôs uma classificação baseada nos mecanismos de polimerização [91]: Polímeros de Condensação e Polímeros de Adição. Os polímeros de condensação são formados a partir de reações entre dois grupos funcionais reativos, na qual ocorre a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como é o caso da água [92], [93]. Em relação aos polímeros de adição, são formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas [94]. Porém, devido à exceção da polimerização do poliuretano, que sendo uma polimerização do tipo de condensação não existia eliminação [95], surge por Flory em 1953, uma nova classificação para os mecanismos de polimerização. Esta divide-se em duas categorias: Polimerização de Crescimento Gradual e Polimerização por Crescimento em Cadeia [96].

A polimerização de crescimento gradual é muito importante para a síntese de vários polímeros de engenharia como, poliésteres [97], policarbonatos [98], poliamidas [99], poliuretanos [100] e polímeros que contêm silício e enxofre [101]. Este tipo de polimerização é caracterizados por: (i) qualquer das espécies moleculares poderem reagir, (ii) o monómero ser consumido rapidamente no início da reação, e (iii) existir um aumento uniforme do peso molecular durante a reação [95]. A polimerização de crescimento gradual produz cadeias poliméricas lineares se forem utilizados monómeros bifuncionais, enquanto que para produzir polímeros ramificados ou reticulados adicionam-se ao meio reacional monómeros com três ou mais grupos funcionais [101].

Na polimerização por crescimento em cadeia existe a adição unitária da espécie ativa à cadeia em crescimento e os monómeros contêm ligações duplas carbono-carbono, por exemplo: o etileno, o propileno, o estireno, os ésteres do ácido (met) acrílico e o cloreto de vinilo [102]. Esta polimerização é caracterizada pela atividade da cadeia ser gerada por um catalisador ou por um iniciador [103]. Nesta polimerização, o monómero é consumido uniformemente durante a reação e existe uma pequena variação do peso molecular do polímero durante a reação [95]. Existem várias classes de polimerização de crescimento em cadeia, estas são polimerização de coordenação [104], [105], polimerização radicalar livre [106], polimerização catiónica [107] e polimerização aniónica [108].

### **2.2.3 Processos de Polimerização**

Existem quatro processos de polimerização: em massa [109], em solução [110], em suspensão [111] e em emulsão [112].

A polimerização em massa distingue-se pela ausência de solvente, utilização de agitação, e as únicas espécies envolvidas são o monómero e o polímero. É aplicável em reações fracamente isotérmicas e tem uma baixa conversão (15% a 30%) [109]. A pureza do polímero formado depende da pureza do monómero. Este processo apresenta algumas desvantagens, uma vez que tem um difícil controlo da temperatura, do grau de polimerização e da viscosidade pois a mistura reacional é homogénea e assim, a viscosidade é dada pela viscosidade da solução

do polímero, sendo que elevada viscosidade na solução pode restringir a mistura e o transporte de massa [113], [114].

A polimerização em solução apresenta o monómero dissolvido em solventes orgânicos e o polímero pode ser solúvel ou insolúvel no solvente. O controlo de calor e de viscosidade é mais fácil do que na polimerização anteriormente descrita. No entanto, a reação pode demorar de 2 minutos a 2 horas [110] e existe necessidade da separação solvente/polímero, por conseguinte utilização de equipamento de recuperação e purificação do solvente sendo este processo complexo e oneroso [113], [114].

Na polimerização em suspensão o monómero e o polímero são insolúveis num meio dispersante, geralmente água. O monómero está disperso na fase aquosa por agitação, existindo a necessidade de um agente de suspensão. O tempo de reação é elevado e não existem reações de transferência de cadeia para o solvente. As vantagens deste processo passam por ter fácil controlo da transferência de calor e ter uma fácil separação do polímero. Por outro lado, o controlo da agitação é crucial [113], [115].

Na polimerização em emulsão existe a necessidade de uma fase aquosa dispersante, de um agente emulsionante e de um iniciador. Existe a formação de micelas (partículas de monómero emulsionadas, contendo monómero solubilizado) onde se dá a reação de polimerização. Esta polimerização é rápida conduzindo a graus de polimerização elevados. O controlo da agitação é muito importante e o polímero contém impurezas (partículas de emulsificante) o que leva a uma coloração variável [113], [116], [117].

#### 2.2.4 Poliacrilamida

A poliacrilamida (PAM) é um polímero orgânico sintético de elevado peso molecular ( $10^3 - 50 \times 10^6$  Da) [118], [119] e solúvel em água, sendo que a sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura [120]. A estrutura química deste polímero está representada na Figura 2.2. A viscosidade deste polímero aumenta à medida que o peso molecular aumenta [121] e a pH maior ou igual a 10 o aumento é mais rápido [48].

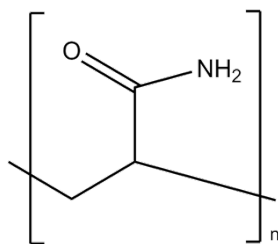


Figura 2.2 – Representação da estrutura química da Poliacrilamida

A PAM passou a ser comercializada nos anos 50, sendo que o principal processo para a sua produção era a reação de acrilonitrilo com ácido sulfúrico hidratado com subsequente separação do produto do seu sal sulfato. Este processo é obsoleto não sendo utilizado nos dias

de hoje uma vez que produzia subprodutos não desejados [122]. A PAM pode ser sintetizada como um polímero neutro [69], catiónico [70] ou aniónico [48], [123], [124].

Os polímeros aniónicos à base de acrilamida solúveis em água são bastante importante em várias aplicações industriais [125], sendo utilizados como: agentes de recuperação de óleos [126], floculantes [127], aditivos de fluidos de escavação [128], agentes dispersantes [129], no tratamento de águas [130], agentes de produção de papel [131], agentes de controlo de viscosidade [132] e agentes para estabilização de solos [133].

### **2.2.5 Polímeros Condutores**

Os polímeros designados por inteligentes conseguem alterar as suas propriedades químicas e/ou físicas respondendo a um estímulo externo [134]. Estes polímeros são sintetizados para responderem a vários estímulos como ao pH [135], à temperatura [136], à força mecânica [137], ao campo magnético [138] e ao campo elétrico, [139], sendo a estes últimos que se dará especial atenção.

Existem quatro classes principais de polímeros semicondutores que foram desenvolvidos até ao momento [140]: polímeros condutores conjugados [141], [142], polímeros de transferência de carga [143], polímeros ionicamente condutores [144] e polímeros com aditivo condutor [145].

Os polímeros condutores conjugados, ou polímeros intrinsecamente condutores (ICP), têm despertado um elevado interesse desde da época de 70, pois estes possuem um sistema conjugado de ligações duplas na cadeia de carbono do polímero. Assim, apresentam por um lado propriedades elétricas, eletrónicas, magnéticas e óticas de um metal e por outro, propriedades mecânicas e processabilidade de um polímero convencional [146], [147], [148]. Algumas das aplicações baseadas nas propriedades destes polímeros são materiais electrostáticos [149], blindagem eletromagnética [150], circuitos impressos [151], nervos e músculos artificiais [152] e estruturas de aviões [147].

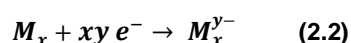
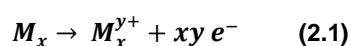
A Tabela 2.2 apresenta alguns polímeros condutores conjugados, sendo que o poliacetileno, o polipirrol e a polianilina são distinguidos pela sua elevada condutividade e estabilidade sob condições ambientais [153] .



**Tabela 2.2 – Alguns polímeros condutores (Adaptado [148], [154])**

<b>Polímero (Abreviatura)</b>	<b>Data da descoberta de condutividade</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
Poliacetileno (PAC)	1977	$10^3 - 1.7 \times 10^5$
Polipirrol (PPy)	1979	$10^2 - 7.5 \times 10^3$
Politiofeno (PTh)	1981	$10 - 10^3$
Poli(p-fenileno) (PPP)	1979	$10^2 - 10^3$
Poly(p-fenileno-vinileno) (PPV)	1979	$3 - 5 \times 10^3$
Polianilina (PANI)	1980	$30 - 200$

Um polímero condutor é constituído por um sistema conjugado de ligações duplas (ligações  $\pi$ ) na cadeia de carbono do polímero, ou seja, cada carbono tem uma ligação ao carbono vizinho e um hidrogénio com um eletrão em cada átomo. Assim, se os comprimentos das ligações entre carbonos forem iguais, existe um estado metálico, todavia se existirem ligações duplas e simples (ligação  $\sigma$ ) alternadas existe um estado isolador. Uma vez que a maior parte dos polímeros orgânicos não são portadores de carga intrínseca, necessitam que essa carga seja promovida ou por oxidação (dopagem- $p$ ) ou por redução parcial (dopagem- $n$ ). O processo de dopagem é reversível, sendo possível que os polímeros sejam dopados de forma química ou eletroquímica. A equação (2.1) representa o processo básico de dopagem  $p$ , remoção de eletrões, onde  $M$  é a unidade monométrica. Analogamente, a equação (2.2) representa a dopagem  $n$  [147].



Devido ao facto dos polímeros condutores conjugados constituírem uma oportunidade de investigar a física e química de macromoléculas com sistemas conjugados  $\pi$ , em 2000 A. MacDiarmid e A. Heeger e H. Shirakawa ganharam o prémio Nobel [155].

### 2.2.5.1 Poliacetileno

O Poliacetileno (PAC) foi sintetizado pela primeira vez em 1958 por Natta [156] como um polímero linear, cristalino e de estrutura regular, a sua estrutura está apresentada na Figura 2.3

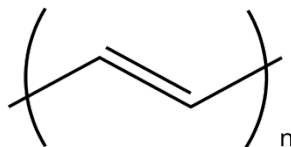


Figura 2.3 – Estrutura química do Poliacetileno

Natta, polimerizou o acetileno utilizando  $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$  como iniciador do sistema [156]. No entanto, apenas na década de 70, começou uma nova fase de estudo deste polímero, quando Shirakawa e os seus colegas de trabalho em 1977, conseguiram desenvolver uma técnica para controlar o conteúdo cis/trans desde polímero, através de uma isomerização térmica. [157]. A dopagem foi descoberta quando este semicondutor foi convertido para uma forma condutora por dopagem com iodo. Este polímero mostra um aumento na condutividade elétrica drástico, ao ser dopado com quantidade controladas de iodo, cloro e pentaflureto de arsénio ( $\text{AsF}_5$ ) [147] e é insolúvel em água [158].

O PAC tem aplicações em áreas de sensores, de circuitos, de libertação de fármacos, e de catálise assimétrica [159].

### 2.2.5.2 Polipirrol

O Polipirrol (PPy) encontra-se representado na Figura 2.4 e a primeira síntese deste polímero foi em 1968 por Dall'olio [160]. Este polímero é incolor, escurecendo em contacto com o ar e é solúvel em álcool, benzeno e éter etílico, contudo é pouco solúvel em água e em compostos alcalinos aquosos [161], [162],[163].

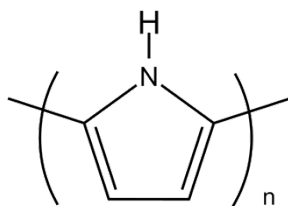


Figura 2.4 – Estrutura química do Polipirrol

A oxidação eletroquímica do pirrol em ácido sulfúrico 0,1 N produziu uma película condutora negra. As melhorias utilizando solventes orgânicos e eletrólitos diferentes fez com que o método de polimerização eletroquímico fosse o mais utilizado [156]. O Polipirrol solúvel pode ser preparado pela introdução de cadeias laterais flexíveis, e em 1997 um grupo de investigação [163] sintetizou esse polímero quimicamente utilizando persulfato de amónio e ácido dodecilbenzeno sulfónico como oxidante e como dopante, respetivamente.

Este polímero é um material promissor para baterias de lítio e as grandes vantagens deste polímero passam pela elevada capacidade de armazenar energia e a possibilidade de ser produzido e utilizado na forma de películas finas [162].

### 2.2.5.3 Polianilina

A Polianilina (PANI) é um polímero solúvel em água [164] que apresenta um elevado grau de importância. Foi sintetizada pela primeira vez em 1835 e ficou conhecida como “negro de anilina”. A sua estrutura está representada na Figura 2.5. O seu mecanismo de funcionamento mais complexo do que outros polímeros condutores deve-se ao facto da dopagem poder ser realizada não só através da remoção de eletrões mas também pela protonação dos grupos amínicos [165].

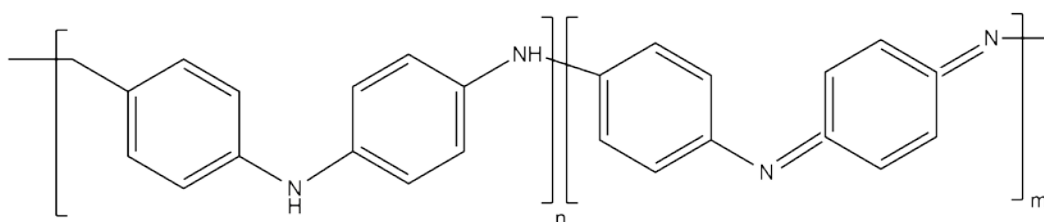


Figura 2.5 – Estrutura química da Polianilina

A PANI pode encontrar-se sob a forma de leucoemeraldina, protoemeraldina, emeraldina, nigranilina e pernigranilina, que apresentam todas diferenças de cores, podendo algumas destas não serem condutoras [166]. De modo a compreender a natureza química da PANI, é necessário estabelecer uma correlação entre a cor e/ou condutividade e a estrutura. Destacam-se, a valores de pH baixos, as formas de emeraldina protonada, verde e eletricamente condutora (a  $\text{pH} \leq 3$ , condutividade de  $10^0$  S/cm [166]), a pernigranilina protonada, azul e provavelmente condutora (condutividade menor que  $10^{-2}$  S/cm [167]).

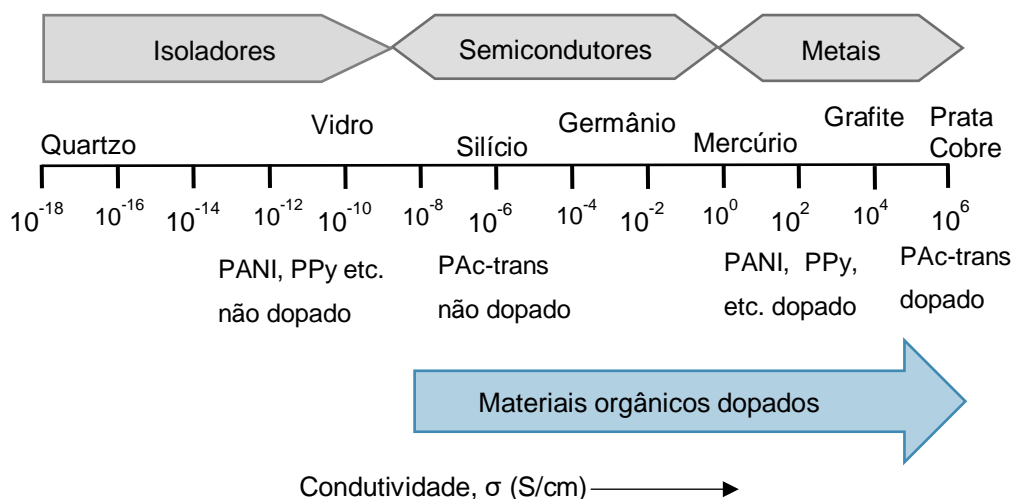
Uma importante limitação nas aplicações da polianilina, deve-se ao facto da síntese efetuada, a valores de pH básicos, tornar mais lenta a velocidade de formação do polímero, diminuindo significativamente, a condutividade da PANI no seu estado condutor.

Em 1991 um grupo de investigadores [168], estudou a dopagem da PANI com ácido sulfónico, tendo concluído que a solubilidade é melhorada pela presença dos grupos  $-\text{SO}_3^-$ , uma vez que com esta dopagem a Polianilina sulfatada (SPANI) dissolve-se em soluções aquosas básicas. Verificou-se também uma independência da condutividade numa gama de pH menor ou igual a 7,5. Em 1996 outro grupo de investigação conseguiu sintetizar LEB-SPANI, polianilina sulfatada utilizando a forma mais reduzida, a leucoemeraldina, onde a condutividade não é afetada na gama de pH de 0 a 14 [164].

Um exemplo de um hidrogel eletroativo é PANI-PAM [169]. Os hidrogéis podem ser definidos como estruturas poliméricas tridimensionais, que conferem estabilidade ao polímero, dando-lhes a capacidade de expandir [170]. O hidrogel PANI-PAM foi sintetizado dissolvendo os monómeros destilados de anilina numa solução de acrilamida e variando dosagens de acrilamida

e concentrações de ácido clorídrico. O iniciador e oxidante persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ) foi adicionado à mistura que continha monómeros de anilina e de acrilamida, e *N*, *N'*-metilenobisacrilamida (MBA) como reticulante. A temperatura de reação foi de 80°C num banho de água durante 2 horas até que o  $K_2S_2O_8$  se dissolvesse e PANI verde se formasse. Este hidrogel demonstrou uma condutividade de 0.62 S/cm e estabilidade em condições ácidas e neutras [169].

A Figura 2.6 representa um esquema da comparação da condutividade elétrica de materiais orgânicos e inorgânicos, e o efeito da dopagem [146], [147], [155], [171].



**Figura 2.6 – Representação esquemática da escala de condutividade elétrica (Adaptado de [146], [147], [155], [171])**

A descoberta de condutividade elétrica em transferência de carga em complexos moleculares permitiu que fossem desenvolvidos polímeros condutores com transferências de carga. O facto da polimerização dos polímeros de transferência de carga ocorrer a temperaturas menores (menor ou igual a 25°C) [172] e produzirem polímeros na gama dos  $10^4$  Da [172] permite que sejam utilizados em diversas aplicações como LED's orgânicos [173] e aplicações óticas [174], [175]. Assim, com esta descoberta surgiu a supercondutividade em complexos moleculares com transferência de carga [176]. A existência de condutividade nos complexos [177] deve-se aos seus dadores de eletrões e às moléculas recetoras [178], sendo desejado uma estrutura cristalina para existir uma boa condutividade, estes complexos podem atingir até uma condutividade de  $3 \times 10^4$  S/cm, ou seja o material tem uma melhor capacidade de transmitir energia. Contudo, é difícil de se processar sendo que para isso têm-se adaptado dadores de eletrões e/ou estruturas poliméricas recetoras, produzindo assim polímeros de transferência de carga com fácil processabilidade [179].

Os polímeros condutores iónicos foram reportados pela primeira vez em 1975 [180], e desde então têm vindo a ser produzidos para inúmeras utilizações como dispositivos eletrónicos, supercapacitor, geradores termoelétricos e baterias de lítio [181], [182]. Para a sua produção é necessário a dissociação das cargas iónicas opostas e a subsequente migração das mesmas.

Este tipo de polímeros apresentam baixa condutividade (na ordem dos  $10^{-6}$  S/cm [183]), uma vez que a sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura [184], e elevada sensibilidade à humidade, tornando-se normalmente não condutores quando secos. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é dada pela equação (2.3), onde  $q$  corresponde à carga,  $n$  à concentração e  $\mu$  à mobilidade [185].

$$\sigma = qn\mu \quad (2.3)$$

Um dos métodos alternativos para induzir condutividade elétrica em polímeros é produzir um material compósito polimérico ao adicionar um aditivo ou um enchimento condutor [186].

#### 2.2.5.4 Grafeno

O grafeno é um dos materiais mais estudados nos últimos anos, em áreas de ciências dos materiais e da matéria física, uma vez que exibe alta condutividade [187], existindo cada vez mais estudos de complexos Grafeno-Polímero [188], [189].

O grafeno é uma folha a duas dimensões de átomos de carbono ligados entre si, Figura 2.7. Este é a estrutura base da grafite e dos nanotubos de carbono [190], [191]. As principais aplicações deste são ecrãs táteis [192], LCD flexíveis [193], células solares [194] e janelas inteligentes [195].

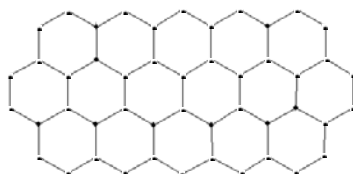


Figura 2.7 – Estrutura química do grafeno

O óxido de grafeno (OG) pode ser produzido pelo método de Hummer's modificado, no qual se alteraram as concentrações dos agentes oxidantes nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), e ainda os tempos de residência em diferentes estágios da síntese [190], [196].

Em 2010 um grupo de investigadores [197] verificou que é possível produzir complexos de grafeno/poliacrilamida responsivos a pH através de reações químicas entre folhas de grafeno reduzidas e poliacrilamida. A redução do óxido de grafeno pode ser executada por métodos químicos, térmicos ou eletroquímicos e permite a produção de folhas de grafeno em volume. As folhas de grafeno são compostas por átomos de carbono em forma hexagonal com cada átomo de carbono ligado covalentemente a três outros átomos de carbono. Neste método, as folhas de grafeno foram reduzidas pelo método químico, podendo assim restabelecer a rede  $\text{sp}^2$  e não perderem peso, foram exfoliadas individualmente, podendo alternar entre agregadas e dispersas consoante as mudanças de pH.

Os três métodos mais comuns para a produção de compósitos poliméricos de base grafeno são: mistura em solução [198], polimerização intercalar *in situ* [199] e mistura em fusão [200].

O processo de mistura em solução utiliza-se para um polímero que apresente elevada solubilidade em solventes aquosos ou orgânicos comuns (água, acetona, clorofórmio ou tolueno) [201]. Este é o método mais comum de sintetizar compósitos de grafeno – polímero. Neste processo o polímero, previamente dissolvido num reagente apropriado, é misturado numa solução de grafeno suspenso e disperso. Uma vez que o grafeno é facilmente dissolvido em reagentes específicos, ficando com as suas folhas expostas devido às suas fracas forças de interação, o polímero é então incorporado nestas quimicamente [202]. Após a evaporação do solvente, as camadas de grafeno reorganizam-se e aprisionam o polímero, originando nanocompósitos. Este método permite a síntese de nanocompósitos com polímeros com baixa ou nula polaridade, sendo que as dificuldades deste método assentam na dispersão homogênea do grafeno e na evaporação dos solventes [203].

Em relação à polimerização intercalar *in situ*, o óxido de grafeno é disperso num monómero líquido, sendo em seguida difundido na mistura um iniciador adequado e ainda calor ou radiação para iniciar a polimerização, podendo ser sintetizados compósitos com ou sem ligações covalentes [204]. Neste processo dá-se a decomposição das folhas de grafite em *nanoplates* de grafite, intercalando-as com monómeros. Após a polimerização, tudo se reorganiza em compósitos de grafeno bem distribuídos. Este processo é o que ocorre na produção do PANI/OG [203]. Em 2012, um grupo de investigação sintetizou com sucesso uma série de hidrogéis OG/PAM utilizando polimerização *in situ* do monómero de acrilamida e do reticulante *N,N'*-metilenobisacrilamida (MBA) na presença de nano folhas de óxido de grafeno. A polimerização ocorreu a 65°C durante 4 horas, sendo que o hidrogel OG/PAM continha 1% em peso de OG [205].

O mecanismo de mistura em fusão é mais apropriado para a síntese de polímeros termoplásticos em larga escala, podendo ser usado para polímeros tanto polares como apolares [206]. Neste processo, o grafeno é difundido numa matriz polimérica fundida e, utilizando métodos de produção como extrusão [207] ou injeção por molde [208] é possível misturar, com forças de rutura mecânica, o polímero com grafeno a elevadas temperaturas (acima de 250°C) [209]. As cadeias do polímero são então intercaladas de forma a formar nanocompósitos poliméricos. Neste processo não são utilizados solventes tóxicos [203].

A Tabela 2.3 apresenta o resumo das características dos polímeros condutores que foram apresentados.

**Tabela 2.3 – Comparação das características dos polímeros condutores**

<b>Polímero (Abreviatura)</b>	<b>Solúvel em Água</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>	<b>Condutor a pH ≥ 11</b>
Poliacetileno (PAC)	✗	$10^3 - 1.7 \times 10^5$	N.d.
Polipirrol (PPy)	✗	$10^2 - 7.5 \times 10^3$	✗
Polianilina (PANI)	✓	30 – 200	✗
Polianilina sulfonada (SPANI)	✓	0.5 – 1	✓
Óxido de grafeno reduzido (OGr)	✗	2 – 298	✓

✓ e ✗ representam que a característica é cumprida e não é cumprida, respetivamente

N.d. Informação não disponível

## 2.3 ESTRATÉGIA

De modo a alcançar os objetivos definidos no capítulo 1 existem três etapas:

Primeiramente, vai-se sintetizar poliacrilamida aniónica (PAMA), uma vez que a viscosidade e solubilidade em água serão garantidas pela base de acrilamida por este polímero. Esta síntese, vai ter por base um trabalho efetuado na empresa GEO. Após a sua síntese este polímero será caracterizado em termos das suas propriedades químicas e morfológicas.

Posteriormente, será sintetizada polianilina sulfatada, uma vez que o grupo  $-\text{SO}_3^-$  (SPANI) permite que este polímero seja condutor a pH básico. Irá ser realizada também a síntese de óxido de grafeno (OG) pelo método de Hummer's modificado. Seguidamente, este irá ser reduzido quimicamente, para que se possa desenvolver um polímero com aditivo condutor. Ambos os compostos, após sintetizados, serão caracterizados de forma a validar e quantificar a sua condutividade elétrica.

Por fim, serão desenvolvidos três sistemas: (1) PAMA – SPANI, (2) PAMA – OGr e (3) PAMA – grafite. Com o sistema PAMA – grafite pretende-se fazer uma análise a nível de complexidade do processo, uma vez que a grafite é a matéria-prima do óxido de grafeno reduzido. Assim, com estes polímeros, espera-se atingir o objetivo proposto neste trabalho.

Todos estes sistemas irão também ser caracterizados quer a nível da sua morfologia como a nível da viscosidade e condutividade.





## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 REAGENTES

Persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 7727-54-0, de Scharbu), ácido clorídrico (HCl, N<sup>o</sup>. CAS 7647-01-0, de labkem), anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 62-53-3, pureza 99%, de Sigma Aldrich), hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH, N<sup>o</sup>. CAS 1336-21-6, de Fluka), fenilhidrazina (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 100-63-0, pureza de 97%, de Agros Organics), éter etílico ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, N<sup>o</sup>. CAS 60-29-7, de VWR Chemicals), ácido sulfúrico fumegante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 8014-95-7, de Sigma Aldrich), grafite (N<sup>o</sup>. CAS 7782-42-5, 11 µm, pureza de 99%, de Alfa Aesar), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 7631-99-4, de AppliChem Panreac), permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 7722-64-7, de labkem), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 7664-93-9, pureza de 98%, de Sigma Aldrich), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 7722-84-1, pureza de 30%, de labkem), hidrazina hidratada (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, N<sup>o</sup>. CAS 7803-07-8, de Fisher), metanol (CH<sub>3</sub>OH, N<sup>o</sup>. CAS 67-56-1, de JMGS), N, N'-metilenobisacrilamida (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sup>o</sup>. CAS 110-26-9), cloreto de sódio (NaCl, CAS No. 7647-14-5, de VWR Chemicals) e água destilada.

### 3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

#### 3.2.1 Síntese de emeraldina hidrociorada

A síntese de emeraldina hidrociorada (EBh) foi adaptada segundo o procedimento descrito por A. Macdiarmid *et al.* [210]. Foram dissolvidas 11.5 g de persulfato de amônia em 200 mL de ácido clorídrico com concentração de 1 M, pré-arrefecido no frigorífico aproximadamente para 4°C. De seguida foram dissolvidos 20 mL de anilina em 300 mL de ácido clorídrico com concentração de 1 M, pré-arrefecido para 4°C. A solução de anilina foi introduzida num reator de fundo redondo de 3 entradas, com um agitador magnético. Posteriormente, a solução de persulfato de amônia foi adicionada à solução de anilina, com agitação contínua a 110 rpm, durante o período de 1 minuto. A reação ocorreu à temperatura correspondente na Tabela 3.1 durante 1.5 horas.

**Tabela 3.1 – Temperatura correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.1.**

Ensaio	Temperatura de síntese (°C)
16 e 19	5
17 e 20	Ambiente
18 e 21	45

Após 3 a 5 minutos de agitação, a mistura começou a ficar azul-verde. De seguida, aproximadamente 1.5 horas (tempo de fim de reação), o precipitado foi recolhido utilizando um funil Buchner e o precipitado foi lavado por partes (60 mL/porções) com ácido clorídrico a 1 M até o filtrado violeta pálido ficar incolor. O nível de líquido foi ajustado de modo a permanecer acima do topo do precipitado. Foram utilizados 500 mL de ácido clorídrico a 1 M em cada filtração. O precipitado foi secado no exsiccador durante 12 horas a temperatura ambiente e posteriormente foi colocado na estufa a 85°C durante 3 horas.

### 3.2.2 Síntese de emeraldina (EB)

A síntese de emeraldina foi efetuada de acordo com o procedimento descrito por A. Macdiarmid *et al.* [210]. O precipitado obtido de EBh proveniente da secção 3.2.1, foi suspenso numa solução de 500 mL de hidróxido de amónio 0.1 M. Foi necessário verificar o pH desta suspensão, uma vez que, se após 10 minutos o pH fosse menor que 8, era necessário ajustar o pH para aproximadamente 8 com hidróxido de amónio 1 M. A suspensão foi agitada durante 15 horas com um agitador magnético a 110 rpm, à temperatura ambiente. De modo a proteger a suspensão da luz solar, foi colocado papel de alumínio em volta do reator de 1 L de 4 tubuladuras. Após as 15 horas, a solução foi filtrada num funil de Buchner com 500 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.1 M em porções de 60 mL. Posteriormente, o pó obtido foi misturado em 500 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.1 M e foi agitado durante 1 hora. Por último, foi filtrado de forma análoga à filtração anterior, sendo que no fim deste passo, o pó esteve sob sucção no funil durante aproximadamente 10 minutos. O pó de base de EB húmido foi transferido no filtro de papel, para o exsiccador durante aproximadamente 4 horas e foi utilizado um pilão para esmagar o pó obtido. Posteriormente foi seco durante 24 horas no exsiccador e na estufa durante 4 horas a 80°C.

### 3.2.3 Síntese de Polianilina Sulfonada (SPANI)

A síntese de polianilina sulfonada foi adaptada segundo o procedimento descrito por A. Y. Wang *et al.* [164] e X. Wei [211]. Num reator de 3 tubuladuras foram introduzidas 0.5 g de emeraldina com a quantidade de fenilhidrazina apresentada na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Quantidade de agente redutor correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.3.**

Ensaio	Fenilhidrazina a 97% (mL)
28	0
29	2.5
30	5.0

No caso dos ensaios 29 e 30 a mistura foi prensada um pilão de vidro durante 5 minutos e foi agitada durante 1 hora de modo a facilitar a redução de emeraldina para leucoemeraldina (LEB). De seguida, a mistura foi diluída em 75 mL de éter etílico e agitada durante 15 minutos.

Após este tempo, a solução foi filtrada com 3 porções de 50 mL de éter etílico num funil de Bunchner.

Para todos os ensaios, o reator foi inertizado com azoto e o composto seco foi sulfonado com 10 mL de ácido sulfúrico fumegante (pré-arrefecido aproximadamente a 5°C) durante 1 hora.

A mistura reacional foi introduzida em 0.75 L de uma mista de gelo-água (75:25) para precipitar o produto polianilina sulfonada. O produto obtido em foi lavado em 3 porções de 250 mL de água fria e foi seco durante 24 horas no exsicador e posteriormente na estufa a 100°C durante 4 horas.

### 3.2.4 Síntese do sistema PAMA – SPANI

A quantidade de SPANI e os vários tempos a que esta foi adicionada na síntese encontram-se apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 – Quantidade de SPANI e tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.4.**

Ensaio	Concentração % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ )	Concentração % ( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ )	Tempo de adição de SPANI à síntese (minutos)
38	1.0	$7.25 \times 10^{-3}$	0
39	1.0	$7.25 \times 10^{-3}$	30
40	1.0	$7.25 \times 10^{-3}$	60
41	1.0	0	30
42	1.0	0	60
43	2.5	0	60
44	1.0	$3.75 \times 10^{-3}$	60
45	1.0	$1.08 \times 10^{-2}$	60

### 3.2.5 Síntese do sistema PAMA – Grafite

A quantidade de grafite e os vários tempos a que esta foi adicionada na síntese encontram-se apresentados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4 – Quantidade de grafite e tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.5.**

Ensaio	Concentração % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ )	Tempo de adição de grafite à síntese (minutos)
49	8	0
50	8	30
51	8	60
51	4	60
53	1	60

### 3.2.6 Preparação de óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Guerra-Contreras e Caballero-Briones [196]. Inicialmente foi adicionada 1 g de grafite, quantidade de nitrato de sódio de acordo com a Tabela 3.5 e 23 mL de ácido sulfúrico concentrado num reator de 1 L com agitação magnética, num banho de gelo mantido à temperatura de 5 °C durante 5 minutos. Foi adicionado lentamente permanganato de potássio de acordo com a Tabela 3.5 ao reator. Esta mistura reacional foi mantida a 5°C durante 120 minutos. Após este tempo, a temperatura foi lentamente aumentada para 35°C e foi mantida durante 30 minutos sob agitação vigorosa. Posteriormente foram adicionados 46 mL de água destilada à suspensão, e como consequência do calor de hidratação, a temperatura aumentou para 98°C. Foi mantida esta temperatura durante 30 minutos. Por último, foram adicionados 140 mL de água de destilada e 10 mL de peróxido de hidrogénio (10% v/v) à reação.

**Tabela 3.5 – Variáveis correspondentes a cada ensaio (adaptado de [196])**

Ensaio	Nitrato de sódio (g)	Permanganato de potássio (g)
57	0.50	3.0
58	0.25	3.0
59	0.50	1.5

O produto obtido de cor castanha amarelada foi filtrado sob vácuo num funil de Buchner. De modo a eliminar iões de Mn e ácido, o produto foi lavado com uma solução diluída de ácido clorídrico (5% v/v, 200 mL) e água destilada quente (70°C), respetivamente. Foi seco a 60°C na estufa durante 12 horas.

### 3.2.7 Redução do óxido de grafeno com hidrazina hidratada

A redução do óxido de grafeno foi efetuada segundo o procedimento descrito por S. Pei e H. Cheng [212] e S. Stankovich *et al.* [213]. Foram adicionadas 100 mg de óxido de grafeno procedente do protocolo 3.2.8 e 100 mL de água destilada a um balão de fundo redondo de 250

mL. Esta dispersão foi submetida a um banho de ultrassons (150 W), até ficar sem partículas visíveis. De seguida, foi adicionado 1 mL de hidrazina hidratada à solução. Posteriormente, o balão foi colocado num banho óleo termostático a 100°C durante 24 horas com condensador. O produto final foi filtrado num funil de Buchner com água destilada (5×100 mL) e metanol (5×100 mL). O precipitado foi seco no exsiccador durante 12 horas.

### 3.2.8 Síntese do sistema PAMA – OGr

A quantidade de OGr e os vários tempos em que este foi adicionado na síntese encontram-se apresentados na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6 – Quantidade de OGr e de MBA e o tempo de adição correspondente a cada ensaio do protocolo 3.2.8**

Ensaio	Concentração % ( $m_{\text{OGr}}/m_{\text{RP}}$ )	Concentração % ( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ )	Tempo de adição de OGr à síntese (minutos)
63	0.5	$7.25 \times 10^{-3}$	60
64	0.5	0	60
65	1.0	$7.25 \times 10^{-3}$	60
66	1.0	0	30

## 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.3.1 Medição de viscosidade

De modo a medir a viscosidade no funil de Marsh, foram dissolvidas 2 g de amostra em 2 L de água destilada num recipiente com agitador magnético. A mistura foi agitada durante um período mínimo de 7 horas. Inicialmente, foi necessário tapar a base do cone de Marsh com o dedo indicador e foi adicionado o polímero até perfazer a linha no topo do cone com a mistura dissolvida. Foi colocado o copo por baixo da saída do cone de Marsh e com o cronómetro, foi medido o tempo que a mistura demora a sair do cone, imediatamente após destapar o cone de Marsh. Após se atingir com a solução, a marca do copo, parou-se o tempo e o valor obtido foi o valor de viscosidade em segundos/quarto.



**Figura 3.1 – Funil de *Marsh***

### **3.3.2 Análise da anionicidade**

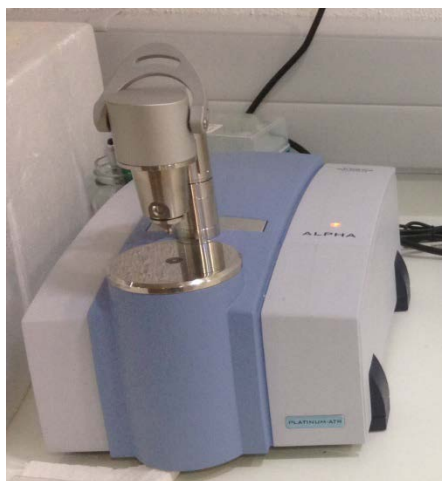
Esta análise foi realizada de acordo com um protocolo da empresa GEO. Inicialmente, foram preparadas várias soluções: uma solução de polímero em água destilada com concentração de 1 g/L (0.1 g de polímero em 100 mL de água destilada), uma solução de HCl a 0.1 M e uma de NaOH a 0.1M. De seguida, o pH da solução de polímero foi medido e registado. Foi adicionado HCl, em porções de 500  $\mu$ L, à solução de polímero de modo a atingir pH 3. De seguida, foi adicionado NaOH, também em porções de 500  $\mu$ L, para alcançar pH 7. A quantidade de NaOH necessária para elevar o pH de 3 para 7 é equivalente ao número de grupos carboxilos que existem na cadeia do polímero.

### **3.3.3 Análise morfológica de polímero: Técnica SEM (Scanning Electron Microscope)**

De modo analisar a morfologia dos polímeros foi efetuada a técnica SEM. Inicialmente, a amostra de polímero foi colocada numa folha de carbono e revestida com ouro antes da análise. Esta análise foi efetuada no equipamento Hitachi S-2400 com tensão de aceleração de 15 kV.

### **3.3.4 Análise FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy)**

Para analisar os grupos funcionais do composto recorreu-se a análise FTIR-ATR. Inicialmente foram pesadas cerca de 0.02 g de cada amostra e foram introduzidas no equipamento Bruker que contem um cristal de platina num ângulo nominal de incidência de 45°, produzindo cerca de 12 reflexões internas da superfície da amostra.



**Figura 3.2 – Equipamento da análise FTIR-ATR**

### **3.3.5 Medição do peso molecular do polímero**

Esta medição foi realizada de acordo com um protocolo da empresa GEO. Inicialmente foram preparadas duas soluções, a primeira de NaCl com concentração de 0.2 mol/L e uma solução de polímero com concentração de 0.05 g/dL, utilizando a primeira solução como solvente. Foi medido o tempo de fluxo da solução de NaCl no viscosímetro apresentado na Figura 3.3. Posteriormente foram determinados os limites superior e inferior das medidas, multiplicando o tempo de fluxo da solução de solvente por 2,5 e 1.25, respectivamente. De seguida foi preparada uma solução de polímero com concentração de 0.01g/dL adicionando 16 mL da solução solvente e 4 mL da solução de polímero preparadas no início desta análise. O valor obtido foi analisado e conforme o valor foram determinadas quais as soluções que se devem medir. Foram medidas de 5 a 7 soluções para cada amostra com tempos de fluxo entre os limites determinados. Por último obtendo o valor de viscosidade intrínseca foi calculado o peso molecular da solução recorrendo-se à equação de Mark-Houwink, Equação (3.1).



**Figura 3.3 – Equipamento de medição de peso molecular**

$$[\eta] = KM^a \quad (3.1)$$

### 3.3.6 Medição da condutividade elétrica

A medição de condutividade elétrica realizada, foi adaptada de acordo com o procedimento descrito por Q. Tang *et al.* [214]. Foi dissolvida 1 g de polímero condutor em 1 L de água destilada e foi adicionado hidróxido de sódio a 0.1 M de forma a obter um pH=11 na solução. Foram adicionados 20 mL da solução formada anteriormente a um falcon e a condutividade elétrica foi medida com o sensor DDS-307.

### 3.3.7 Medição densidade

Inicialmente, foram adicionadas 200 g de argila à solução de polímero (2 g de polímero em 2 L de água destilada). Esta solução foi agitada durante 2 horas. Após a agitação, a base do equipamento foi colocada numa superfície lisa e foi medida e registada a temperatura da mistura. A mistura foi adicionada ao copo da balança até estar na marca e de seguida o mesmo foi fechado. Foi necessário certificar que alguma da mistura é expelida pelo buraco no topo da tampa de modo a assegurar que o copo está cheio e não há presença de ar. O copo foi limpo no lado de fora e o peso foi movido até que existisse equilíbrio na balança. Por último, o peso da mistura indicado pelo ponteiro foi lido e registado e a balança foi limpa e seca após a utilização.



Figura 3.4 – Montagem da medição de densidade

### 3.3.8 Teste de suspensão

Primeiramente foi dissolvida 1 g de polímero em 1 L de água destilada num recipiente de 2 L, com agitação interna com uma pá de teflon a 80-120 rpm. De seguida, foram adicionadas 200 g de argila à mistura e esta foi agitada durante 2 horas a 100-150 rpm. Após as 2 horas, a agitação foi parada e a mistura foi colocada numa proveta. Foram esperadas 3 horas para avaliar a sedimentação da argila.

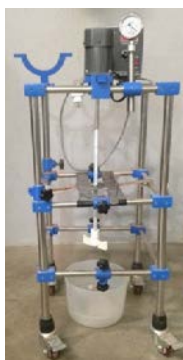


Figura 3.5 – Montagem do teste de suspensão



## 4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste trabalho, pretende-se desenvolver um polímero solúvel em água e de elevada viscosidade ( $\geq 300$  s/quarto) que responda a um estímulo externo, mais especificamente, elétrico, para aplicar como fluido de estabilização, na preparação de estacas ou paredes moldadas. Para tal, foram investigados dois sistemas de poliacrilamida aniônica.

O primeiro sistema estudado teve como polímero condutor a polianilina sulfonada e o segundo teve como aditivo condutor o óxido de grafeno reduzido. Neste último, foi estudada a adição de grafite à polimerização de acrilamida aniônica por forma a compreender o sistema e assim ter uma análise da complexidade do processo uma vez que a grafite é a matéria-prima do composto OGr.

Os sistemas realizados foram caracterizados com os seguintes métodos: análise FTIR (protocolo 3.3.4), análise SEM (protocolo 3.3.3), medição de anionicidade (protocolo 3.3.2), medição de viscosidade (protocolo 3.3.1), medição de peso molecular (protocolo 3.3.5) e medição de condutividade elétrica (protocolo 3.3.6) a pH igual a 7 e 11. A condutividade elétrica foi medida a pH=11 pois o objetivo desta tese requer que o polímero apresente condutividade a  $\text{pH} \geq 11$  e foi medida também a pH=7 de modo a avaliar se o polímero é responsivo ao pH. Para cada valor de pH, foi realizada a medição de condutividade a uma solução em água destilada com concentração de 1g/L. Apenas para os melhores ensaios destes sistemas foram efetuados testes de suspensão em argila. Estes testes foram realizados com 200 g de argila e com 2 horas de agitação (protocolo 3.3.8).

### 4.1 ESTUDO DA POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (PAMA)

De modo a alcançar um polímero com viscosidade superior a 300 s/quarto, foram efetuados vários ensaios de polímeros desenvolvidos na empresa GEO que apresentam viscosidades com gama de valores a rondar os 800 s/quarto. Assim, definiu-se um valor de viscosidade de 600 s/quarto para a PAMA obtida com iniciador térmico e um valor de 800 s/quarto para a PAMA obtida com sistema redox.

Foram efetuadas sínteses de PAMA com dois tipos de iniciador: (1) térmico e (2) redox. Assim, para compreender como os iniciadores afetam a viscosidade do polímero, realizou-se o estudo à quantidade de massa utilizada dos mesmos.

Após a síntese das várias poliacrilamidas aniônicas verificou-se que as sintetizadas na presença de iniciador redox apresentavam maiores valores de viscosidade, como é possível observar na Tabela 4.1, uma vez que os valores de viscosidade obtidos com iniciador térmico estão na gama dos 550 s/quarto.

Devido a questões de confidencialidade os espectros FTIR-ATR da PAMA realizados, não serão apresentados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Viscosidades obtidas da síntese de PAMA com iniciador redox

Ensaio	Viscosidade (s/quarto) <sup>a)</sup>	
	Medição às 7 horas	Medição às 24 horas
13	644	883
14	706	873
15	635	812

a) Medição de viscosidade com rácio de 1 g de polímero em 1 L de água destilada no cone de Marsh.

## 4.2 ESTUDO DO SISTEMA POLIACRILAMIDA ANIÓNICA – POLIANILINA SULFONADA (PAMA – SPANI)

Como já foi referido, um dos objetivos deste trabalho passa por obter um polímero que apresente condutividade elétrica a  $\text{pH} \geq 11$ . De trabalhos já efetuados com o polímero condutor polianilina, sabe-se que este não apresenta condutividade elétrica a pH básicos, assim investigou-se um processo de modo a alcançar o objetivo deste projeto. Assim, foi necessário sintetizar a polianilina sulfonada (SPANI) uma vez que, para além de transmitir condutividade elétrica a pH básico, é solúvel em água devido à presença dos grupos  $-\text{SO}_3^-$  [164]. Esta síntese teve quatro etapas: (1) polimerização da anilina em emeraldina hidrocloreada (EBh) [210], (2) redução para emeraldina (EB) [210], (3) redução para leucoemeraldina (LEB) [211] e (4) sulfonação da LEB [211]. Na Figura 4.1 está representado um esquema resumo das quatro etapas efetuadas.

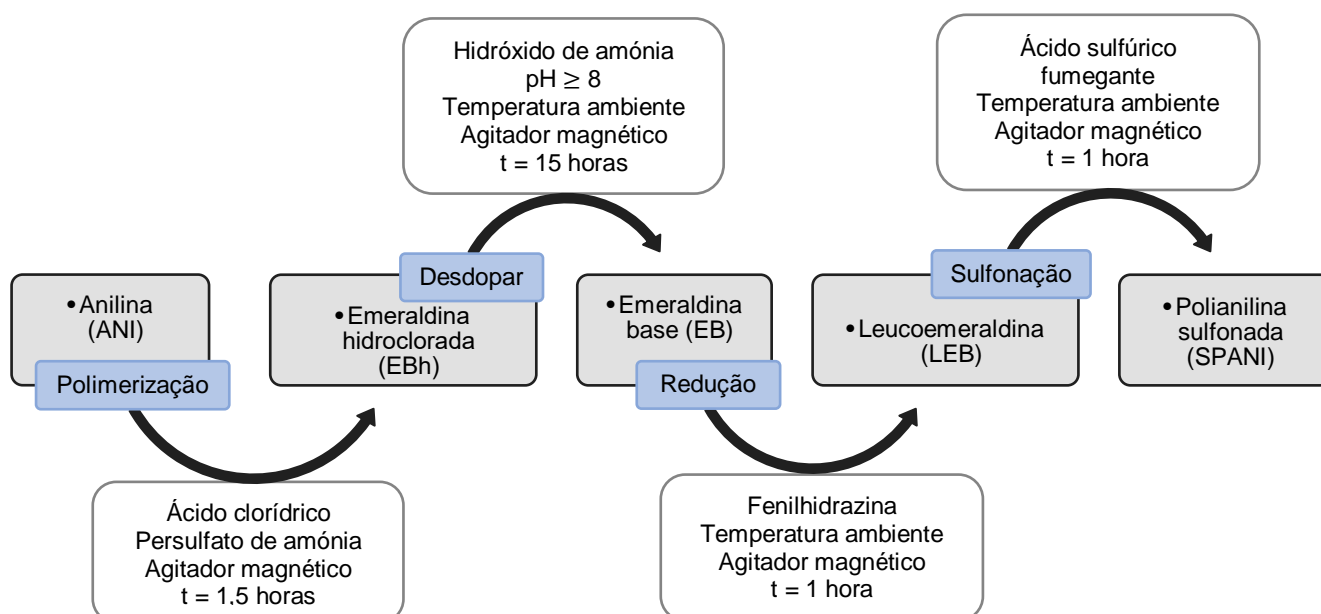


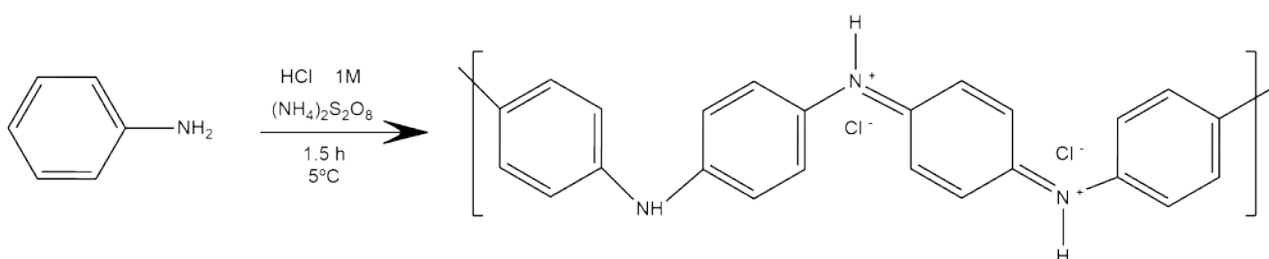
Figura 4.1 – Representação esquemática das quatro etapas de síntese da SPANI

Após a caracterização da SPANI escolheu-se qual o ensaio que seria utilizado no sistema PAMA – SPANI e procedeu-se à síntese. Por último, selecionou-se qual o ensaio deste sistema, que alcançando o objetivo, apresentasse maior viscosidade, maior condutividade e a maior diferença de condutividades entre os pH 11 e 7.

#### 4.2.1 Síntese de emeraldina hidroclorada (EBh)

Na síntese de EBh todos os ensaios foram efetuados segundo o protocolo 3.2.1, utilizando-se 11.5 g de iniciador, persulfato de amónia, 20 mL de monómero, anilina e 500 mL de ácido clorídrico a 1 M. O passo de síntese teve uma duração de 1.5 horas sob agitação contínua.

A Figura 4.2 apresenta a estrutura da emeraldina hidroclorada obtida pela polimerização oxidativa da anilina.



**Figura 4.2 – Representação esquemática da polimerização oxidativa da anilina**

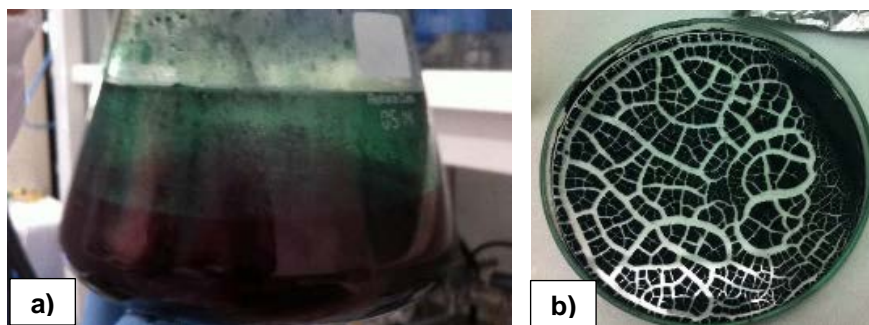
De modo a compreender se a temperatura teria efeito na síntese de EBh, efetuaram-se ensaios a temperaturas diferentes: a 5°C, a temperatura ambiente (26 °C) e a 45°C.

**Tabela 4.2 – Temperatura de síntese correspondente a cada ensaio e respetivos rendimentos**

Ensaio	Temperatura da síntese (°C)	Rendimento (%)
16 e 19	5 °C	26.04
17 e 20	26°C	28.77
18 e 21	45 °C	27.38

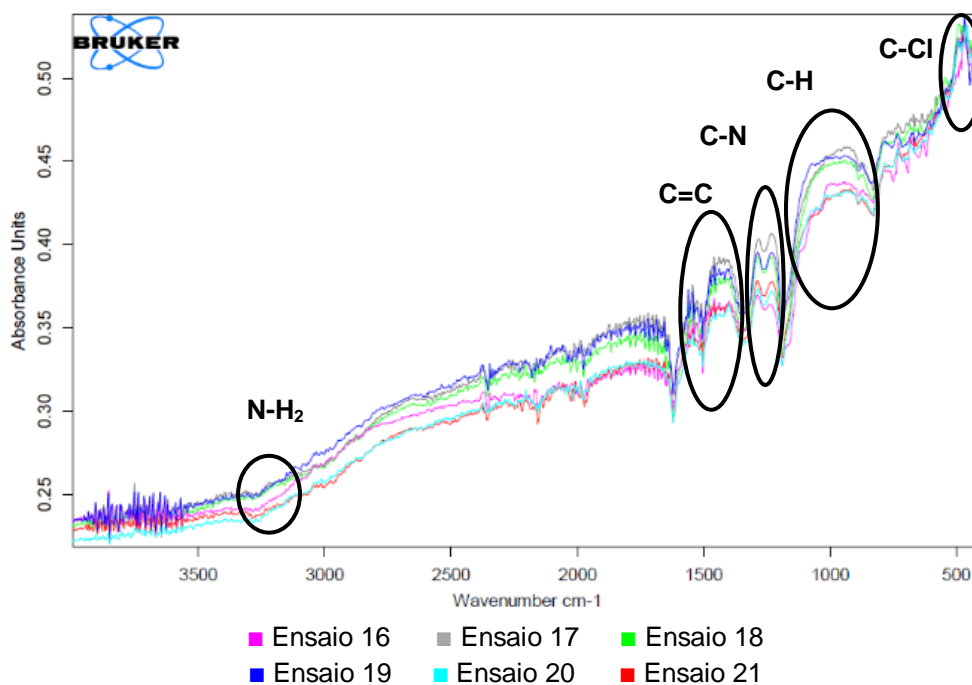
Na Tabela 4.2 estão apresentadas as temperaturas em que ocorreram os ensaios e os rendimentos da síntese de EBh. É possível verificar que o rendimento desta síntese é de modo geral baixo. Uma possibilidade para este baixo rendimento, está relacionada com o passo de purificação desta síntese, onde ocorreu uma filtração a vácuo existindo perdas de massa de EBh.

Todas as sínteses iniciaram e obtiveram produtos de cor verde e com brilho acobreado de acordo com a bibliografia [210], e como é visível na Figura 4.3.



**Figura 4.3 – Ensaio 16: a) Produto obtido na síntese; b) EBh seca após 4 h da estufa a 80 °C**

Foram efetuados os espectros FTIR-ATR para todos os ensaios de forma a confirmar se EBh foi sintetizada.



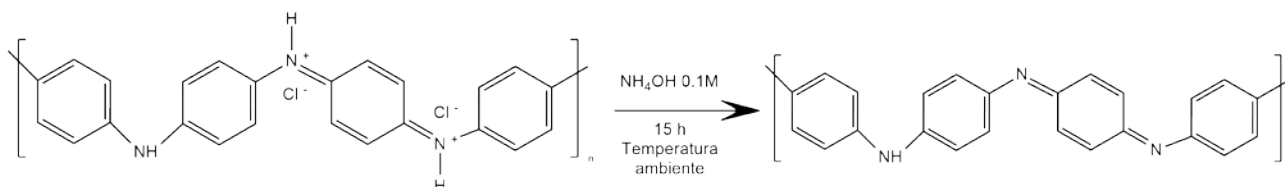
**Figura 4.4 – FTIR-ATR dos ensaios 16 a 21**

A Figura 4.4 apresenta o espectro FTIR-ATR dos ensaios 16 a 21, onde é possível verificar o grupo amina entre os 3200  $\text{cm}^{-1}$  e os 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C=C aproximadamente entre 1400  $\text{cm}^{-1}$  e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C-N entre os 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C-H entre os 800  $\text{cm}^{-1}$  e os 1100  $\text{cm}^{-1}$  e por último a ligação C-Cl nos 600  $\text{cm}^{-1}$  [215], [216]. Assim, de acordo com a Figura 4.8 pode-se confirmar que se sintetizou EBh.

Uma vez que a EBh é insolúvel em água não foi possível medir a condutividade. Admitiu-se que o fator decisivo para escolher qual a temperatura que seria utilizada no *scale-up* desta síntese seria a condutividade obtida na próxima etapa, síntese de emeraldina base, todavia esta é uma das formas oxidadas da polianilina considerada isoladora. Assim, foram analisadas as condutividades obtidas de todos os ensaios efetuados às diferentes temperaturas.

#### 4.2.2 Síntese de emeraldina base (EB)

A síntese de emeraldina base foi efetuada de acordo com o protocolo 3.2.2, e em todos os ensaios a EBh obtida anteriormente foi misturada com 500 mL de hidróxido de amónio 0.1 M e esta mistura foi agitada durante 15 horas a 110 rpm e após este tempo a solução foi filtrada. De seguida o procedimento repetiu-se, mas apenas para 1 hora.



**Figura 4.5 – Representação esquemática da EBh desdopada;**

A Figura 4.5 apresenta a estrutura da emeraldina base desdopada. O termo desdopar, consiste na remoção do dopante de materiais semicondutores, com hidróxido de amónia.

**Tabela 4.3 – Condutividades para uma solução de EB em água destilada com concentração de 1g/L e rendimentos obtidos para os ensaios efetuados**

Temperatura da síntese do ensaio proveniente (°C)	Ensaio	Rendimento (%)	Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm) da solução com concentração de 1 g/L	
			pH=11	pH=7
5 °C	22 e 25	57.5	5.33	0.22
26 °C	23 e 26	76.8	3.91	0.16
45 °C	24 e 27	77.0	4.14	0.36

Na Tabela 4.3 estão representados a temperatura, rendimentos e condutividades dos ensaios efetuados.

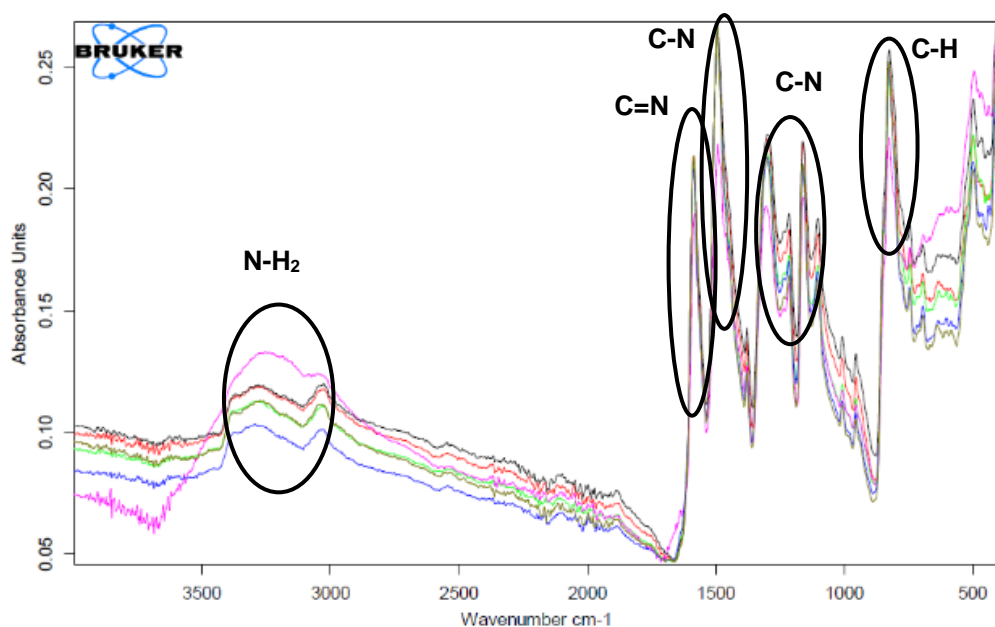
Através da Tabela 4.3 é possível observar que os ensaios 22 e 25 são os ensaios com maior condutividade obtida a pH=11,  $5.33 \times 10^{-4}$  S/cm, e com maior diferença de condutividade face ao pH 7.

Obtiveram-se valores superiores aos encontrados na literatura para a condutividade da EB, uma vez que esta se encontra normalmente numa gama de  $0.8 - 1.5 \times 10^{-6}$  S/cm [217]. De referir que estas amostras não dissolveram totalmente em água destilada, o que consequentemente leva a possíveis erros de medição. De modo a evitar este erro, a medição da condutividade elétrica deveria ter sido efetuada com uma solução de EB em DMF. Assim, antes de escolher qual o ensaio para prosseguir com o *scale-up* da síntese de EBh, verificou-se a cor dos precipitados e efetuaram-se análises FTIR-ATR.



**Figura 4.6 – Ensaio 22, EB obtida após a filtração**

Todos os precipitados obtidos detinham uma cor azul escura, como é observável na Figura 4.6 e como descrito na bibliografia [218].



■ Ensaio 22   ■ Ensaio 23   ■ Ensaio 24   ■ Ensaio 25   ■ Ensaio 26   ■ Ensaio 27

**Figura 4.7 – FTIR-ATR dos ensaios 22 a 27**

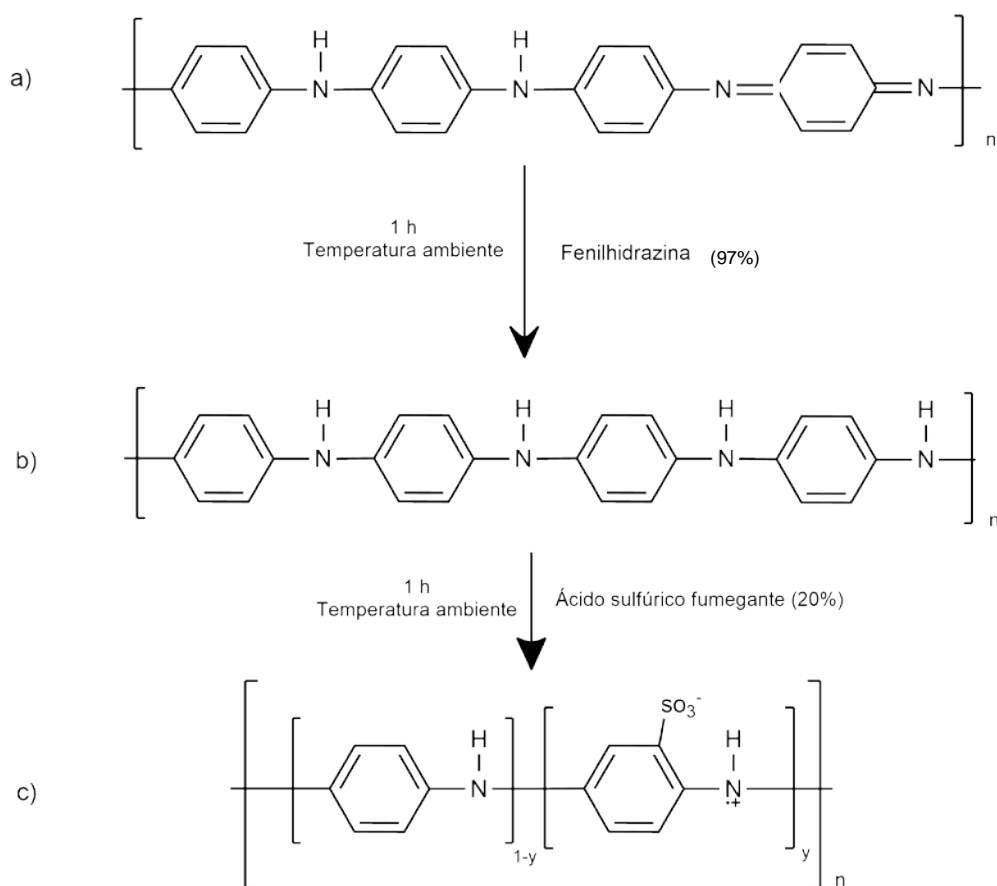
Na Figura 4.7 estão representados os espectros FTIR-ATR dos ensaios 22 a 27, onde é visível o grupo amina entre os  $3100\text{ cm}^{-1}$  e os  $3300\text{ cm}^{-1}$ , a ligação  $\text{C}=\text{N}$  aproximadamente aos  $1650\text{ cm}^{-1}$ , a ligação  $\text{C}-\text{N}$  entre os  $1300\text{ cm}^{-1}$  e os  $1500\text{ cm}^{-1}$  e a ligação  $\text{C}-\text{H}$  entre os  $800\text{ cm}^{-1}$  e os  $1100\text{ cm}^{-1}$  [216]. Assim, de acordo com a Figura 4.5 pode-se confirmar que EB foi sintetizada eficazmente.

Por conseguinte, escolheu-se a condição dos ensaios 22 e 25, temperatura de síntese de EBh de  $5^{\circ}\text{C}$ , uma vez que é a temperatura utilizada na bibliografia [210] e foi o ensaio que deteve maior condutividade a pH igual a 11 ( $5.33 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ ).

Em suma, com as condições de síntese de EBh escolhidas, efetuou-se um *scale-up* desta síntese, com posterior síntese de EB. Assim, com o produto obtido procedeu-se para a síntese de SPANI.

#### 4.2.3 Síntese da polianilina sulfonada

Os ensaios da síntese de SPANI foram efetuados segundo o protocolo 3.2.3. Esta síntese está dividida em dois passos: (1) redução de EB para leucoemeraldina (LEB) e (2) sulfonação da LEB. Na primeira etapa foi estudado o volume de agente redutor adicionado. Na segunda etapa foram utilizados em todos os ensaios 10 mL de ácido sulfúrico fumegante e uma duração de 1 hora sob agitação magnética.



**Figura 4.8 – Representação esquemática das duas etapas de síntese da SPANI: (1) redução de EB para LEB, imagem b) e (2) sulfonação da LEB para SPANI, imagem c)**

A Figura 4.8 apresenta a estrutura da leucoemeraldina obtida pela redução com fenilhidrazina e a sulfonação da mesma com ácido sulfúrico fumegante [211].

Tabela 4.4 – Condutividade de SPANI em função do volume de agente redutor

Ensaio	Volume de Fenilhidrazina a 97% (mL)	Condutividade $\times 10^{-3}$ a pH=11 (S/cm)		Condutividade $\times 10^{-3}$ a pH=7 (S/cm)	
		Concentração de 1 g/L	Concentração de 0.8 g/L	Concentração de 1 g/L	Concentração de 0.8 g/L
Água destilada	N.a.	0.25 <sup>a)</sup>		0.001 <sup>b)</sup>	
28	0	1.87	1.89	0.41	0.36
29	2.5	2.18	2.07	1.15	1.02
30	5.0	2.33	2.19	0.86	1.09

N.a.: Não aplicável

<sup>a)</sup> Valor de condutividade a pH=11 para água destilada<sup>b)</sup> Valor de condutividade a pH=7 para a água destilada

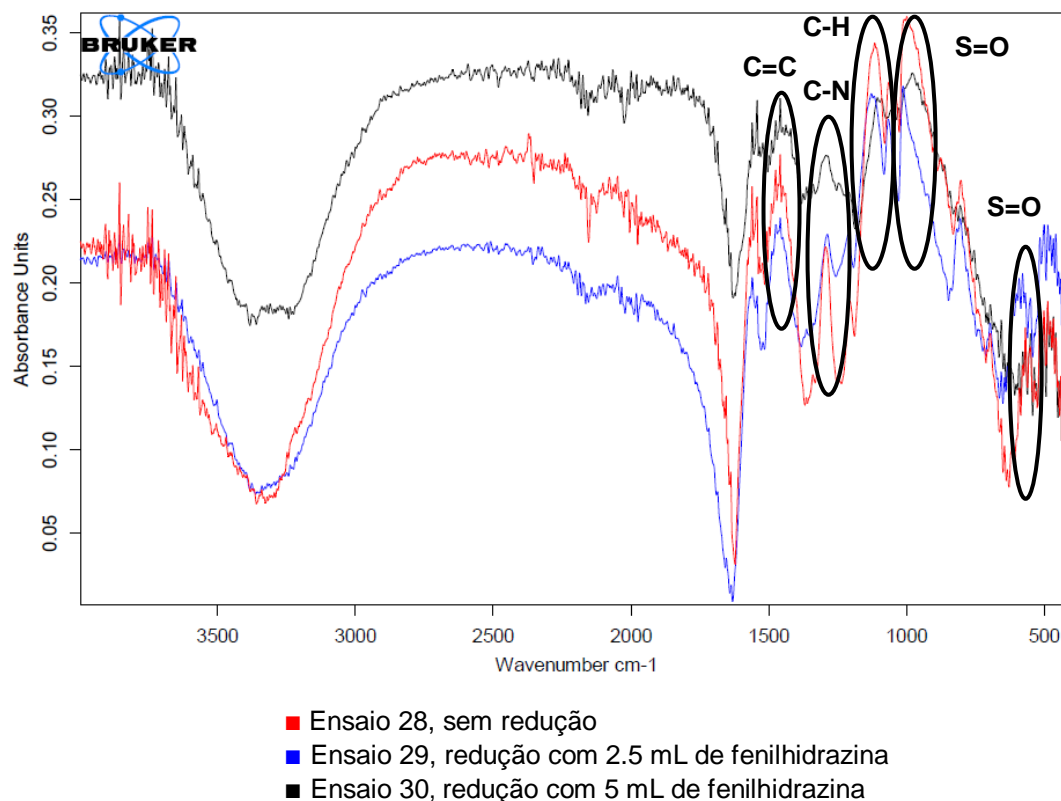
Os resultados expressos na Tabela 4.4 apresentam os valores de condutividade obtida da SPANI a pH=11 e a pH=7 com os diferentes volumes de agente redutor adicionados à reação. A condutividade elétrica foi medida a pH=11 pois o objetivo desta tese requer que o polímero apresente condutividade a  $\text{pH} \geq 11$  e foi medida também a pH=7 de modo a avaliar se o polímero é responsivo ao pH. Para cada valor de pH foram realizadas duas medições de condutividade da SPANI: a primeira efetuada a uma solução de SPANI em água destilada com concentração de 1g/L de modo a ser comparável com o polímero final e a segunda a uma solução de SPANI com concentração de 0.8g/L uma vez que será a concentração utilizada no sistema PAMA – SPANI em aplicações da empresa GEO.

De acordo com a Tabela 4.4, é possível observar que o ensaio 28, experiência na qual não ocorreu redução química e apenas se realizou sulfonação, apresenta menor condutividade comparativamente com os ensaios 29 e 30 onde ocorreu a redução de EB para LEB. Todavia este ensaio é o que detém maior diferença de condutividade entre os dois pH estudados. No ensaio 29, verifica-se o aumento de condutividade a pH=11 com o aumento da concentração de SPANI na solução, aumentando de  $2.07 \times 10^{-3}$  S/cm para  $2.18 \times 10^{-3}$  S/cm para concentrações de SPANI de 0,8 g/L e 1 g/L, respetivamente. A mesma tendência ocorre no ensaio 30, existindo o aumento de  $2.19 \times 10^{-3}$  S/cm para  $2.33 \times 10^{-3}$  S/cm para concentrações de SPANI de 0,8g/L e 1g/L, respetivamente. Esta tendência é expectável, uma vez que ao aumentar a massa de polímero condutor na solução, ocorre o aumento do número de cargas e, consequentemente da condutividade.

No ensaio 29, utilizando 2,5 mL de fenilhidrazina obteve-se uma condutividade de  $2.18 \times 10^{-3}$  S/cm na concentração de 1 g/L e para o ensaio 30, utilizando 5 mL de fenilhidrazina, obteve-se  $2.33 \times 10^{-3}$  S/cm. Comparando os ensaios 29 e 30 verifica-se o aumento de condutividade a pH=11 com o aumento do volume de agente redutor em ambas as concentrações de SPANI.

De modo a verificar o sucesso das sínteses de SPANI foram efetuadas análises FTIR-ATR a todos os ensaios.





**Figura 4.9 – FTIR-ATR dos ensaios 28 a 30**

Na Figura 4.9 estão representados os espectros FTIR-ATR dos ensaios 28 a 30, onde são visíveis duas ligações duplas S=O, uma na zona dos 600  $\text{cm}^{-1}$  e outra na zona dos 800  $\text{cm}^{-1}$ , uma ligação C-H na zona dos 1100  $\text{cm}^{-1}$ , uma ligação simples C-N na zona dos 1350  $\text{cm}^{-1}$  e uma ligação dupla C=C na zona dos 1450  $\text{cm}^{-1}$  [219].

De acordo com a bibliografia, o valor de condutividade para SPANI é de aproximadamente 1 S/cm, esta condutividade foi medida segunda a técnica *four-probe* que mede a condutividade do polímero sólido [164]. Assim, não é possível fazer uma comparação fidedigna com os valores de condutividade obtidos, uma vez que o método utilizado nesta tese recorreu a um sensor que mede condutividade de soluções. Por fim, é possível concluir que o aumento do volume de agente redutor aumentou a condutividade obtida da SPANI sintetizada, o que não está de acordo com a bibliografia encontrada uma vez que o valor de condutividade da SPANI é de 1 S/cm para ambos os volumes de fenilhidrazina utilizados [164], [211].

Visto que o ensaio 30 apresentou o maior valor de condutividade elétrica,  $2.33 \times 10^{-3}$  S/cm, selecionou-se um volume de 5mL de fenilhidrazina para avançar com *scale-up* da síntese de SPANI e consequentemente para o estudo do sistema PAMA-SPANI.

#### 4.2.4 Estudo do sistema Poliacrilamida aniônica – Polianilina sulfonada

As sínteses deste sistema foram efetuadas de acordo com o protocolo 3.2.4 e utilizaram iniciador redox e como reticulante o MBA, pois este é utilizado em sistemas semelhantes [169], [214], [220]. Efetuaram-se estudos às seguintes variáveis: (1) tempo de adição de SPANI, (2) massa de SPANI adicionada e (3) massa de reticulante MBA adicionada ao sistema. Estes estudos foram realizados com o objetivo de perceber como a viscosidade, a homogeneidade e a condutividade elétrica variam no polímero final obtido, otimizando condições para o ensaio selecionado.

##### 4.2.4.1 Efeito do tempo de adição de SPANI ao sistema

De modo a perceber o impacto que SPANI tem na polimerização da acrilamida, várias experiências foram efetuadas variando o tempo em que se introduziu a SPANI, mais especificamente: (1) no início da síntese, representado como tempo zero, (2) após 30 minutos e (3) após 1 hora.

A massa de SPANI utilizada em todos os ensaios foi de 1% ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ). Nesta secção ainda foram efetuadas, para os mesmos tempos de síntese, ensaios com e sem reticulante. O valor de reticulante utilizado foi metade da quantidade utilizada para um hidrogel condutor de PAM - SPANI descrita por Y. Tao *et al* [220].

**Tabela 4.5 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do tempo de adição da SPANI na síntese de PAMA**

Ensaio	Concentração $\times 10^{-3}$ % ( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ )	Tempo de adição da SPANI na síntese de PAMA (minutos)	Viscosidade (s/quarto)		Anionicidade (%)	Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
			Medição às 7 horas	Medição às 24 horas		pH=11	pH=7
13	N.a.	N.a.	644	883	20.8	0.1	0.04
30	N.a.	N.a.	30	N.m. <sup>(1)</sup>	N.a.	23.0	8.0
38	7.25	0	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
39	7.25	30	527	280	20.4	5.6	2.0
40	7.25	60	945	823	18.8	5.1	1.9
41	0	30	600	580	22.4	3.0	2.3
42	0	60	988	699	24.8	4.5	2.2

N.a.: Não aplicável

N.m. <sup>(1)</sup>: Não foi medido

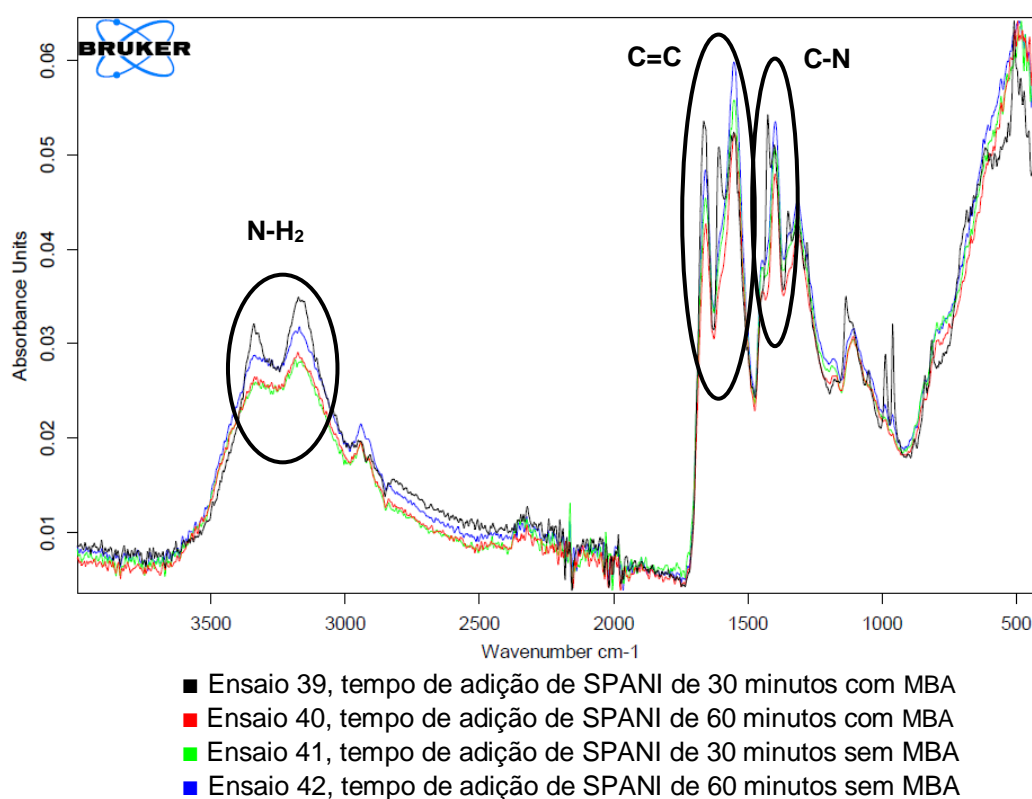
N.m.: Não foi medido uma vez que a reação não iniciou

A Tabela 4.5 apresenta a concentração de reticulante utilizada para cada ensaio e os valores de viscosidade, anionicidade e condutividade obtidos dos ensaios efetuados variando os tempos de adição de SPANI.

Em função dos resultados anteriores, é possível verificar que o tempo em que SPANI é introduzida na síntese influencia consideravelmente a viscosidade obtida. É visível no ensaio 38, que a adição inicial de SPANI inibiu o início da reação. Nos ensaios 39 e 41, a SPANI foi

adicionada após 30 minutos obtendo-se valores de viscosidade e 527 s/quarto e 600 s/quarto, respectivamente. Em relação aos ensaios 40 e 42, onde se adicionou SPANI após 1 hora, observa-se uma maior viscosidade com valores de 945 s/quarto e 988 s/quarto, respectivamente. Analisando a condutividade obtida, verifica-se que esta é mais elevada nas experiências efetuadas com reticulante, ensaios 39 e 40, sugerindo que o tempo em que se adicionou a SPANI à síntese não influencia este parâmetro. Pode-se ainda verificar a diminuição de viscosidade dos ensaios efetuados com reticulante, ensaios 39 e 40, comparativamente aos ensaios realizados sem reticulante, ensaios 41 e 42. Por último, é visível que os ensaios 39 a 42 alcançaram dois dos objetivos desta tese (viscosidade  $\geq 300$  s/quarto e condutividade a pH  $\geq 11$ ).

De modo a perceber se os polímeros PAMA – SPANI foram sintetizados recorreu-se a análise FTIR-ATR dos ensaios anteriormente estudados.



**Figura 4.10 – FTIR-ATR dos ensaios 39 a 42**

Na Figura 4.10 estão representados os espectros FTIR-ATR para os ensaios 39 a 42. É visível o grupo amina entre os  $3100\text{ cm}^{-1}$  e os  $3400\text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=C aproximadamente entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  e a ligação C-N entre os  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  [169].

Perante os resultados obtidos, pode-se concluir que estes estão de acordo com a bibliografia, pois maior peso molecular resulta numa maior viscosidade, uma vez que se obtiveram viscosidades mais elevadas quando se adicionou SPANI no final da polimerização onde as cadeias de poliácridamida já estão formadas. É ainda possível inferir que ao introduzir MBA como reticulante por um lado a viscosidade diminui, por outro lado, a condutividade

aumenta, o que é expectável uma vez que o polímero condutor está ligado à cadeia de poliacrilamida.

Assim, para os seguintes estudos efetuados a este sistema, selecionou-se o tempo de adição de SPANI à síntese de 60 minutos, pois apresentou os melhores resultados por um lado na viscosidade e por outro na condutividade elétrica, uma vez que exibiu valores uniformes na presença e na ausência de reticulante.

Desta forma, foi avaliada a influência da SPANI na viscosidade e condutividade dos polímeros PAMA – SPANI. Para tal, foram efetuadas experiências variando a massa introduzida de SPANI.

#### 4.2.4.1 Efeito da quantidade de SPANI no sistema

Em todos os ensaios o tempo de adição da SPANI à síntese foi após 60 minutos e a % ( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ ) utilizada foi de  $7.25 \times 10^{-3}$ .

**Tabela 4.6 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ) na síntese de PAMA**

Ensaio	Concentração %( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ )	Viscosidade (s/quarto)		Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Medição às 7 horas	Medição às 24 horas	pH=11	pH=7
13	N.a.	644	883	0.1	0.04
30	N.a.	49	N.m.	23.0	8.0
40	1.0	945	823	5.1	1.9
43	2.5	N.m. <sup>(1)</sup>	373	5.1	2.7

N.a.: Não aplicável

N.m.<sup>(1)</sup>: Não foi medido uma vez que a solução de polímero apresentava muitos grumos

N.m.: Não foi medido

Os resultados expressos na Tabela 4.6 apresentam os valores de viscosidade e condutividade obtidos, variando a % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ).

Através da Tabela 4.6 é possível verificar a diminuição da viscosidade do ensaio 40 com viscosidade de 823 s/quarto para o ensaio 43 com o valor de 373 s/quarto. Esta diminuição drástica da viscosidade está relacionada com o aumento de % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ) do ensaio 42 para o ensaio 43 de 1% ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ) para 2,5 % ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ), respetivamente. Não foram realizados mais ensaios aumentando a massa de SPANI adicionada, uma vez que ao aumentar de 1% para 2,5% ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ), o valor de viscosidade diminuiu para 373 s/quarto estando próximo do limite do objetivo desta tese de 300 s/quarto.

Assim, ambos os ensaios atingiram os objetivos propostos neste trabalho (viscosidade  $\geq 300$  s/quarto e condutividade a pH  $\geq 11$ ), todavia, optou-se pela percentagem de ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ) de 1% para prosseguir com o último estudo deste sistema. Uma vez que, para além de se necessitar de menos quantidade de SPANI, se obtêm valores de viscosidade mais elevados com uma condutividade elétrica a pH igual a 11 de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm. Por último, foi realizado o estudo da

quantidade reticulante adicionado ao sistema no sentido de selecionar o melhor ensaio do sistema PAMA – SPANI.

#### 4.2.4.2 Efeito da quantidade de MBA no sistema

Em todas as experiências realizadas nesta secção foram utilizados 60 minutos como tempo de adição de SPANI à síntese e 1% como percentagem de ( $m_{\text{SPANI}}/m_{\text{RP}}$ ).

**Tabela 4.7 – Viscosidade e condutividade elétrica em função do % ( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ ) na síntese de PAMA – SPANI**

Ensaio	Concentração $\times 10^{-3}$ %( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ )	Viscosidade (s/quarto)		Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Medição às 7 horas	Medição às 24 horas	pH=11	pH=7
13	N.a.	644	883	0.1	0.04
30	N.a.	49	N.m.	23.0	8.0
42	0	988	699	4.5	2.3
44	3.75	518	370	5.3	2.8
40	7.25	945	823	5.1	3.2
45	10.80	169	101	6.5	3.7

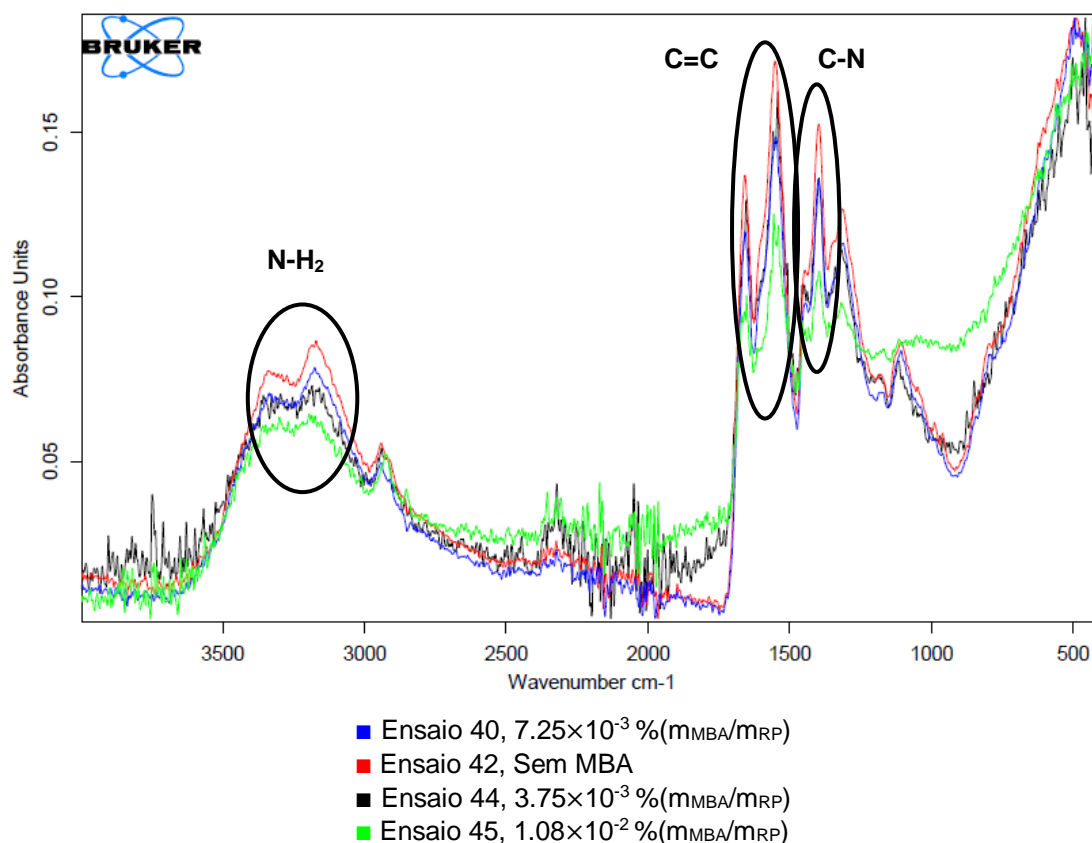
N.a.: Não aplicável

N.m.: Não foi medido

Na Tabela 4.7 estão representados os valores de viscosidade e de condutividade obtidos após a variação da %( $m_{\text{MBA}}/m_{\text{RP}}$ ).

Através da Tabela 4.7 é possível observar que à medida que a concentração de reticulante aumenta no sistema, a viscosidade diminui contrariamente à condutividade elétrica. Esta tendência é verificada nos ensaios 42 e 45, onde se aumentou a concentração de MBA verificando uma diminuição de viscosidade de 988 s/quarto para 169 s/quarto, respetivamente. A diminuição de viscosidade com o aumento de reticulante, é expectável uma vez que o reticulante liga o polímero a outro polímero, aumentando assim a massa molecular, no entanto as longas cadeias de PAM deixam de existir, formando uma rede polimérica como um hidrogel [221]. Relativamente à condutividade destes ensaios, o maior valor de condutividade a pH 11 foi obtido no ensaio 45 com o valor de  $6.5 \times 10^{-4}$  S/cm. Analisando os ensaios 40 e 44, é de notar que um destes ensaios não segue as tendências descritas. No ensaio 44 (viscosidade de 518 s/quarto e condutividade a pH=11 de  $5.3 \times 10^{-4}$  S/cm), seria expectável uma viscosidade superior e uma condutividade inferior ao ensaio 40 (viscosidade de 945 s/quarto e condutividade a pH=11 de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm), ou neste último ensaio, uma viscosidade inferior e uma condutividade mais elevada do que no ensaio 44. Todos os ensaios efetuados atingiram dois objetivos deste trabalho, viscosidade  $\geq 300$  s/quarto e condutividade a pH=11.

Foram efetuadas análises FTIR-ATR de modo a avaliar a composição química destes ensaios.

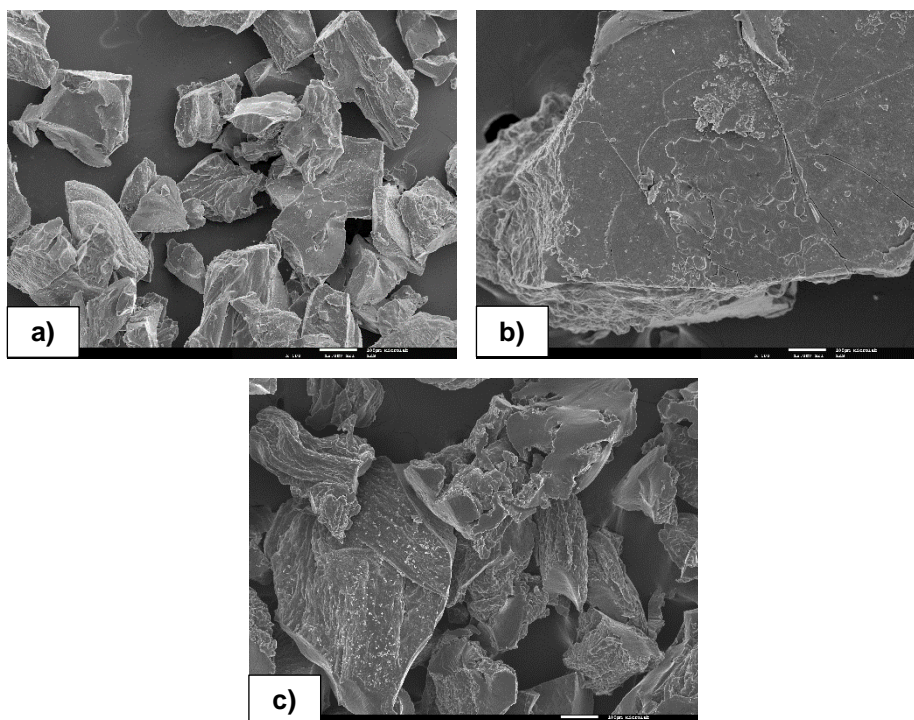


**Figura 4.11 – FTIR-ATR dos ensaios 40, 42, 44 e 45**

A Figura 4.11 apresenta os espectros FTIR-ATR dos ensaios 40, 42, 44 e 45, onde é possível observar o grupo amida ( $\text{N-H}_2$ ) entre os  $3100 \text{ cm}^{-1}$  e os  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , a ligação  $\text{C}=\text{C}$  aproximadamente entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  e a ligação  $\text{C-N}$  entre os  $1300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Comparando com o espectro obtido da PAMA, observa-se o desaparecimento do pico da ligação  $\text{C-H}$ .

Segundo Q. Tang e os seus colaboradores [169], o hidrogel PANI – PAM detém uma condutividade de  $0.6 \text{ S/cm}$ . Os valores de condutividade obtidos entre  $4.5 \times 10^{-4}$  a  $6.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  são inferiores, no entanto nesta comparação com a bibliografia existem muitos erros uma vez que, para além de ser para uma aplicação diferente e utilizando PANI e não SPANI o valor da bibliografia foi medido para uma concentração de  $6 \text{ g}$  de polímero em  $1 \text{ L}$  de água destilada. Os valores de viscosidade obtidos não podem ser comprados com valores da bibliografia, uma vez que não existe um polímero condutor com viscosidade tão elevadas descritos na literatura.

Desta forma, selecionou-se o ensaio 40 como a experiência que reúne as melhores condições do sistema. Assim sendo, para este ensaio foram efetuadas análises SEM e testes de suspensão em argila.



**Figura 4.12 – a) SEM do ensaio 13 (PAMA), b) SEM do ensaio 30 (SPANI) e c) SEM do ensaio 40 (PAMA – SPANI); Todas as imagens têm uma ampliação x100**

Na Figura 4.12 estão representadas as imagens SEM, a) ensaio 13, b) ensaio 30 e c) ensaio 40. Na imagem b), está apresentada a morfologia da SPANI onde se pode observar na superfície pouca rugosidade e em relação ao sistema PAMA – SPANI, imagem c), pode-se observar a irregularidade da forma das partículas e bem como a superfície semelhante à imagem a), PAMA.

Foram realizados testes de suspensão em argila de modo a verificar como o polímero selecionado se comportaria com condições próximas do caso real em obra, uma vez que se utilizou água destilada ao invés de água da rede pública. Foram utilizadas 200 g de argila nos ensaios 45, 46 e 47.

**Tabela 4.8 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 40**

Ensaio	Rácio polímero: água destilada	Viscosidade (s/quarto)		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Condutividade ×10 <sup>-4</sup> (S/cm)	
		Sem argila	Com argila após 2 horas em agitação	Com argila após 2 horas em agitação	pH=11	pH=7
Argila	N.a.	N.a.	30	1.02	5.3	4.7
40	1:1	945	N.a.	N.a.	5.1	2.0
46	1:1	558	242	1.04	8.6	N.a
47	1:1	573	142	1.03	N.a	6.4
48	1:2	169	89	1.05	8.2	N.a

N.a.: Não aplicável

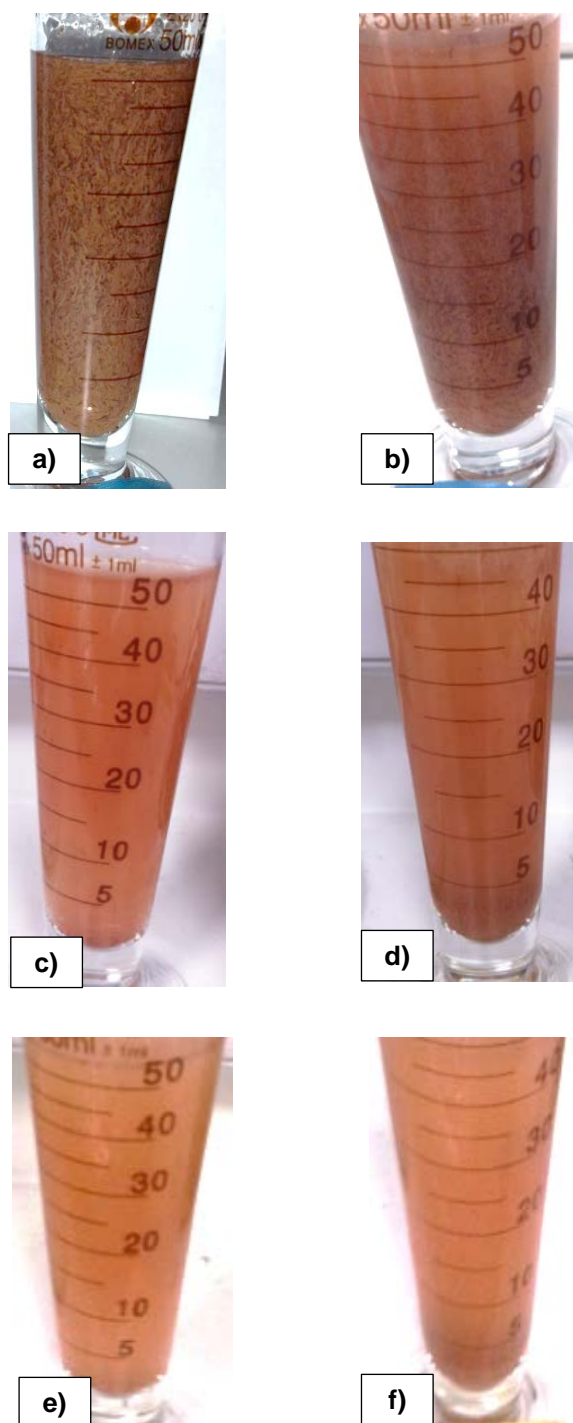
A Tabela 4.8 apresenta os resultados de viscosidade, com e sem adição de argila, de densidade e de condutividade obtidos pelos testes de suspensão em argila.

Através da Tabela 4.8 é possível verificar a diminuição de viscosidade e o aumento de condutividade após a adição da argila à solução polimérica. De referir que todos os valores de viscosidade obtidos, antes da adição de argila, são inferiores ao ensaio 40, devido ao tipo de agitação que foi efetuado, uma vez que agitação mais brusca conduz à quebra das longas cadeias de polímero e consequentemente de viscosidade. No caso do ensaio 40 foi utilizado um agitador magnético durante 7 horas, por outro lado nos ensaios 46 a 48 foi utilizada agitação mecânica com pá de teflon durante 4 horas. Relativamente ao ensaio 46, efetuado com rácio 1:1 de polímero em água destilada e realizado a pH=11 é de notar a diminuição de viscosidade de 558 s/quarto para 242 s/quarto após 2 horas de agitação da solução com a argila, deixando de cumprir um dos objetivos desta tese. É ainda visível o aumento de condutividade com a adição de argila de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm para  $8.6 \times 10^{-4}$  S/cm. No caso do ensaio 47, foi efetuado com o mesmo rácio de polímero em água destilada porém foi realizado em pH=7, é visível a mesma tendência do que no ensaio 46, uma vez que a viscosidade diminui de 573 s/quarto para 142 s/quarto e a condutividade aumenta de  $2.0 \times 10^{-4}$  S/cm para  $6.4 \times 10^{-4}$  S/cm, após a adição da argila. Comparando estes ensaios pode-se observar a o ensaio 46 é o ensaio que apresenta maior viscosidade com as condições que existem em obra, no entanto não atinge o valor proposto no objetivo de 300 s/quarto. De referir que visualmente com a adição da argila à solução polimérica, a mistura obtida não ficou completamente homogénea devido ao facto da molhagem da argila não ter ocorrido devido à quantidade de água ser insuficiente para ocorrer a molhagem tanto no polímero como na argila. Assim, foi efetuado o ensaio 48 diminuindo para metade o rácio de polímero em água destilada para 0,5 g/L de modo a perceber se a mistura obtida ficaria mais homogénea. No ensaio 48, é possível observar que a tendência que ocorre nos ensaios 46 e 47 surge também neste ensaio, no entanto com valores de viscosidade inferiores aos outros ensaios, uma vez que a quantidade de polímero utilizado foi reduzida. Estes dados sugerem, que rácios de polímero/água/argila devam ser estudados, bem como outros tipos de argila e sistemas de agitação alternativos mais próximos do que acontece na estabilização de solos (área de trabalho da empresa GEO), pois desta forma possivelmente maiores valores de viscosidade poderiam ser alcançados. Em relação à condutividade, a diminuição do rácio não afetou este parâmetro, apresentando o valor de  $8.2 \times 10^{-4}$  S/cm.

De modo geral pode-se inferir que a argila aumenta a condutividade da solução polimérica, apresentando valores de condutividade a pH=11 e a pH=7 bastante semelhantes de  $5.3 \times 10^{-4}$  S/cm e de  $4.7 \times 10^{-4}$  S/cm, respetivamente. Ainda assim verifica-se o que se pretendia face ao pH, visto que os maiores valores de condutividade são sempre atingidos a pH 11. Estes valores de condutividade não podem ser comparados com a bibliografia uma vez que, de acordo com Ussher *et al.*, a argila transmite condutividade porém, não existe uma gama de valores definida pois esta varia conforme os minerais que a constituem [222].



Para os testes de suspensão em argila efetuados, foram ainda analisadas as misturas com argila em suspensão imediatamente após as 2 horas de agitação e após 12 horas desta agitação parada.



**Figura 4.13 – Misturas obtidas do ensaio 40 entre a solução polimérica e a argila: a) ensaio 46, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 46, após 12 h após a paragem da agitação; c) ensaio 47, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 47, após 12 h após a paragem da agitação; e) ensaio 48, imediatamente após 2 h de agitação; f) ensaio 48 após 12 h após a paragem da agitação**

A Figura 4.13 apresenta as misturas entre a solução polimérica e a argila obtidas para os ensaios 46, 47 e 48 para os diferentes tempos de sedimentação. Na imagem a) ensaio 46, imediatamente após 2 h de agitação e b) ensaios 46, após 12 h após a paragem da agitação, é possível observar as camadas de argila em forma de limalha que não foram envolvidas pela mistura polimérica. De referir que a mistura se tornou homogénea, com a diminuição para metade do rácio polímero: água destilada. Como expectável, para todos os ensaios a deposição de argila é maior passado 12 horas da agitação estar parada. Com esta diminuição de rácio polímero: água destilada, é possível verificar o aumento da densidade da mistura polimérica dos ensaios 46 e 47, com valores de 1.04 e 1.03 g/cm<sup>3</sup>, respetivamente, para 1.05 g/cm<sup>3</sup> no ensaio 48. Perante os valores anteriores, é possível concluir que a mistura que conseguiu suspender maior quantidade de argila foi o ensaio 48, o que leva a crer que a molhagem da argila é um passo fulcral para que a mesma consiga ser suspensa na mistura polimérica.

### **4.3 ESTUDO DO SISTEMA POLIACRILAMIDA ANIÓNICA – ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Neste sistema foi introduzido óxido de grafeno reduzido à síntese da PAMA como aditivo condutor, funcionalizando assim a PAM de forma a transmitir condutividade elétrica. De modo a analisar a complexidade do processo do sistema PAMA – OGr, inicialmente foi efetuado o estudo do sistema PAMA – Grafite.

A grafite sintética foi utilizada sem qualquer modificação, assim o sistema PAMA – Aditivo condutor poderá ser analisado no início com a grafite e no final da cadeia de valor com composto OGr.

De modo a sintetizar óxido de grafeno, foram realizadas duas etapas: (1) síntese de óxido de grafeno segundo o método de Hummer's e (2) redução química do OG utilizando hidrazina hidratada.

#### **4.3.1 Estudo do sistema PAMA – Grafite**

As sínteses deste sistema foram efetuadas de acordo com o protocolo 3.2.5. Realizaram-se estudos às variáveis: (1) tempo de adição de grafite no sistema e (2) massa de grafite adicionada ao sistema, de modo a perceber como a viscosidade, a homogeneidade e a condutividade elétrica variavam.

##### **4.3.1.1 Efeito do tempo de adição de grafite no sistema**

Por forma a compreender a influência que o tempo em que a grafite é adicionada à síntese tem nos polímeros PAMA – Grafite, foram efetuadas várias experiências, modificando o tempo de adição: (1) no início da síntese, representado como tempo zero, (2) após 30 minutos e (3) após 1 hora. Para todos os ensaios a concentração de grafite utilizada foi 8 % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ).

**Tabela 4.9 – Viscosidade e condutividade em função do tempo de adição de grafite à síntese**

Ensaio	Tempo de adição da grafite na síntese de PAMA (minutos)	Viscosidade (s/quarto)		Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Medição às 7 horas	Medição às 24 horas	pH=11	pH=7
13	N.a.	644	883	0.1	0.04
Grafite	N.a.	N.a.	N.a.	13.0	3.0
49	0	50	49	N.m.	N.m.
50	30	317	251	N.m.	N.m.
51	60	660	534	5.8	2.0

N.a.: Não aplicável

N.m.: Não foi medido

Os resultados expressos na Tabela 4.9 apresentam os valores de viscosidade e de condutividade obtidos, variando o tempo de adição da grafite à síntese de PAMA.

De acordo com a Tabela 4.9 pode-se verificar o aumento de viscosidade consoante a adição da grafite mais tardia. De notar que no ensaio 49, a viscosidade é extremamente baixa com o valor de 50 s/quarto. No caso do ensaio 50, para o tempo de adição de 30 minutos, obteve-se viscosidade de 317 s/quarto e no caso do ensaio 51, para o tempo de adição de grafite de 60 minutos, obteve-se viscosidade de 660 s/quarto.

Relativamente aos valores obtidos, pode-se afirmar que a condutividade está dentro da mesma gama de valores vista na literatura, contudo no artigo consultado a aplicação do polímero é diferente, formando-se um hidrogel que absorve a água [223]. Em termos quantitativos, o resultado de condutividade elétrica obtido no ensaio 51 foi de  $5.8 \times 10^{-4}$  S/cm e o obtido na bibliografia foi de  $8.6 \times 10^{-4}$  S/cm [223]. Os valores de viscosidade não podem ser comparados com a literatura uma vez que não foram encontrados valores de viscosidade tão elevados, cerca de 300 s/quarto a 660 s/quarto para um polímero condutor.

Tendo em conta os valores obtidos nos ensaios 49, 50 e 51, pode-se inferir que a adição de grafite tem influência na síntese de PAMA, ou seja, quanto mais cedo a grafite for adicionada, menos eficaz será a polimerização, levando a obtenção de cadeias poliméricas mais curtas, logo pesos moleculares mais baixos e, conseqüentemente, resultados de viscosidade também mais baixos. O ensaio 50 apresenta um valor de peso molecular de 10.1 MDa e o ensaio 51 de 16.2 MDa. De notar ainda que os valores da medição após 24 horas são mais baixos devido à contínua agitação magnética que se realizou, quebrando potencialmente as maiores cadeias poliméricas, levando assim a viscosidades mais baixas. De referir ainda que os polímeros obtidos nos ensaios 50 e 51 estavam bastante homogêneos com uma cor cinzenta, não sendo visível qualquer partícula em suspensão de grafite.

Assim, pode-se concluir que o tempo de adição de grafite à síntese da PAMA que alcançou os objetivos desta tese e com o maior valor de viscosidade foi a adição de grafite no final da polimerização da AM, após 1 hora, sendo com esta condição que serão efetuados todos os ensaios posteriores. Tal como já foi referido, nestes ensaios, adicionou-se grafite com uma concentração de 8 % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) como referida na literatura [223]. Contudo, por forma a melhor

compreender o sistema PAMA – grafite e otimizá-lo, foi realizado um estudo relativamente à quantidade de grafite adicionada.

#### 4.3.1.2 Efeito da quantidade de massa de grafite introduzida no sistema

De modo a avaliar o impacto da quantidade de massa de grafite, foram efetuados vários ensaios diminuindo a % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) adicionada à síntese. Em todos os ensaios o tempo de adição da grafite à síntese de PAMA foi de 1 hora.

**Tabela 4.10 – Viscosidade e condutividade em função da quantidade de grafite introduzida no sistema**

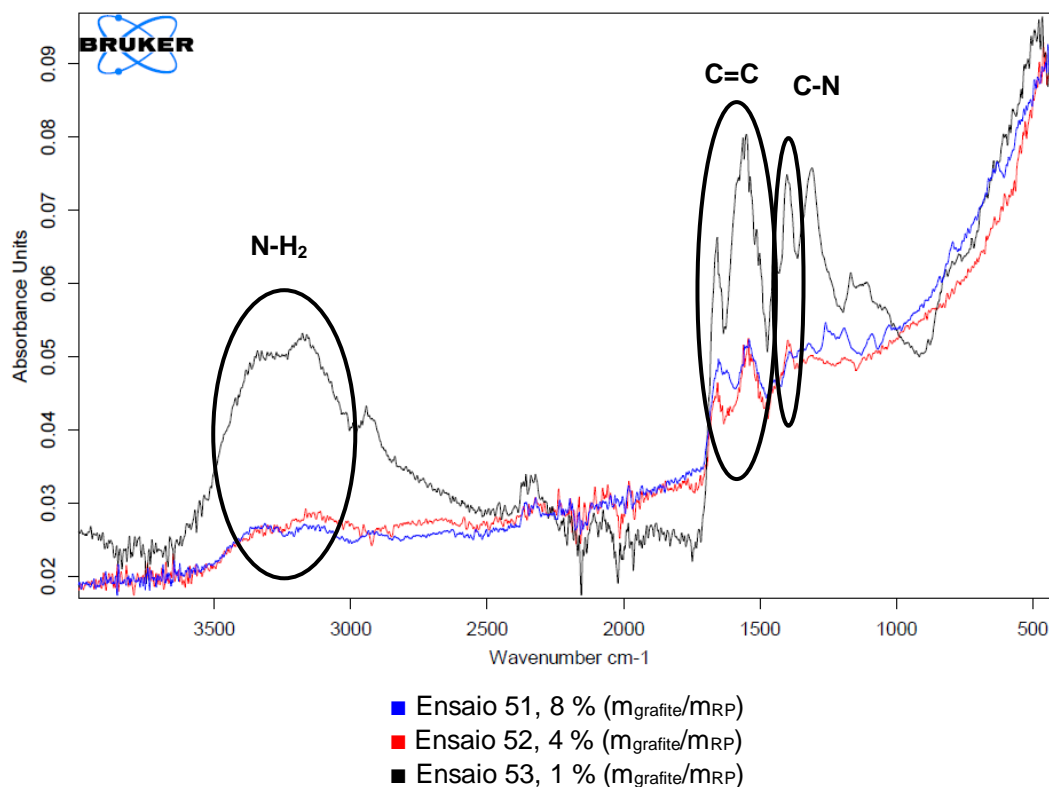
Ensaio	Concentração % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ )	Viscosidade (s/quarto)		Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Medição às 7 horas	Medição às 24 horas	pH=11	pH=7
13	N.a.	644	883	0.1	0.04
Grafite	N.a.	N.a.	N.a.	13.0	3.0
51	8	660	534	5.8	2.0
52	4	199	320	4.5	2.0
53	1	1063	1084	3.2	2.5

N.a.: Não aplicável

Na Tabela 4.10 estão representados os valores de viscosidade obtidos bem como os de condutividade elétrica para os ensaios onde se variou % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) adicionada à polimerização da AM.

Através dos resultados expressos na Tabela 4.10, é visível a diminuição de viscosidade com % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) superiores a 1%, existindo a diminuição do ensaio 53 para o ensaio 51 de 403 s/quarto. No entanto, não existe uma tendência linear de diminuição de viscosidade com a % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ), uma vez que o ensaio 52, com 4 % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ), apresenta uma menor viscosidade comparativamente ao ensaio 51, com 8 % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ), com valores de 199 s/quarto e 660 s/quarto, respetivamente. Observa-se ainda a diminuição de condutividade com a diminuição de % ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) adicionada à síntese. É de salientar também que mais uma vez, os valores de condutividade registados para todos os polímeros sintetizados foram a pH 11, tal como pretendido no objetivo deste trabalho.

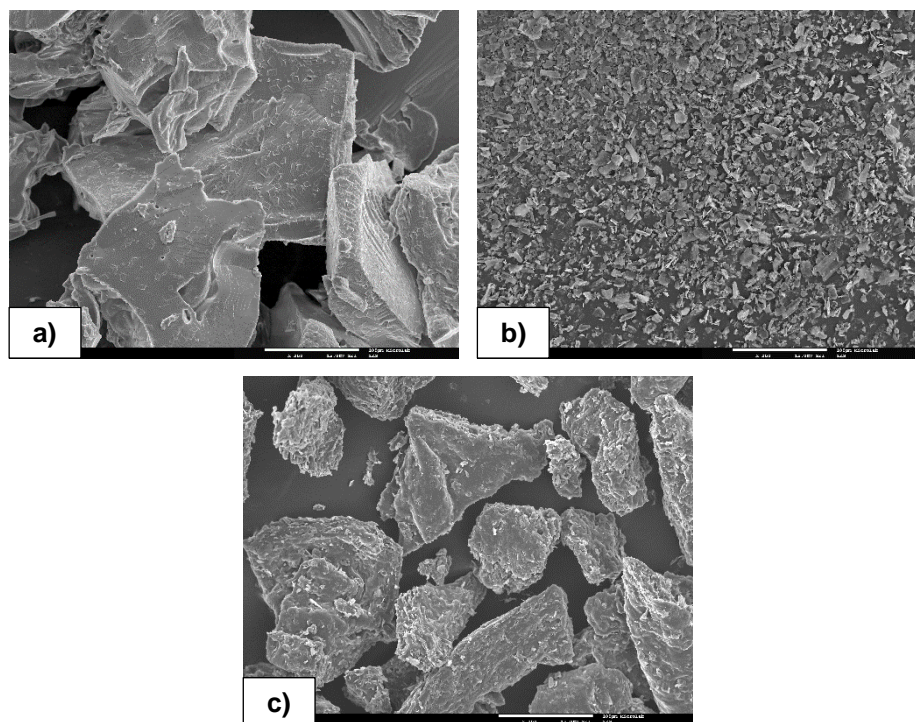
Foram efetuados de FTIR-ATR de modo a compreender se PAMA-SPANI foi sintetizada com sucesso.



**Figura 4.14 – FTIR-ATR dos ensaios 51, 52 e 53**

Na Figura 4.14 encontram-se representados os espectros FTIR-ATR dos ensaios 51, 52 e 53 com a respetiva % de ( $m_{\text{grafite}}/m_{\text{RP}}$ ) 8%, 4% e 1%. Nesta figura é possível observar o grupo amina entre os  $3100 \text{ cm}^{-1}$  e os  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=C aproximadamente entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  e a ligação C-N entre os  $1300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . É ainda visível que todos os ensaios apresentam um espectro muito semelhante ao espectro obtido pela PAMA sendo que, o que apresenta maior absorvância corresponde ao ensaio 51, onde a quantidade de grafite introduzida no sistema é inferior. Assim, uma vez que não era expectável a presença de novos picos, pois a grafite não apresenta grupos funcionais, uma das hipóteses é a grafite ter efetuado um revestimento em volta das cadeias de PAMA.

Assim, em função dos resultados a cima descritos, é possível concluir que de modo geral, o ensaio 51 apresentou a melhor combinação de valores cumprindo dois dos objetivos deste trabalho, com valores de viscosidade de  $660 \text{ s/quarto}$  e de condutividade de  $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ . Deste modo, foi analisada a morfologia deste ensaio por SEM, para verificar a hipótese da grafite formar um revestimento à PAMA. Para ensaio foram também efetuadas análises ao efeito do pH e testes de suspensão em argila, uma vez que apresentou as melhores condições nos dois estudos efetuados na secção 4.3.1.

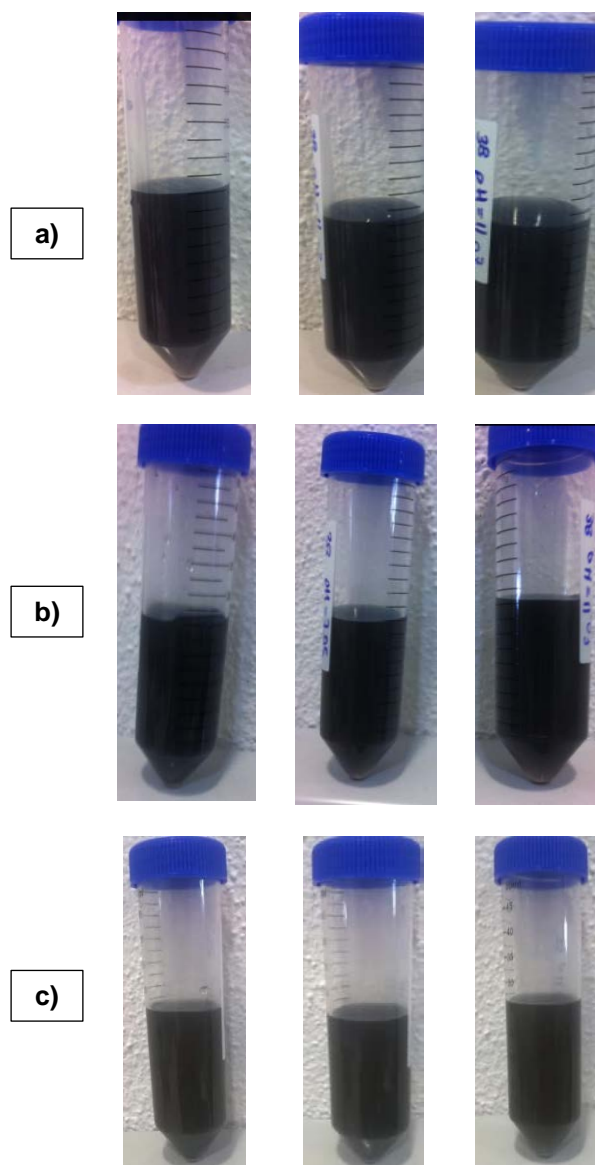


**Figura 4.15 – a) SEM do ensaio 13 (PAMA), b) SEM da grafite e c) SEM do ensaio 51 (PAMA – grafite). Todas as imagens têm uma ampliação x250**

A Figura 4.15 apresenta a morfologia da PAMA, da grafite e do ensaio 51, PAMA – Grafite utilizando análise SEM. Através das imagens a) e c), é possível visualizar a forma irregular e o tamanho não uniforme de todas as partículas o que poderá estar relacionado com o método de trituração utilizado. A imagem c) tem como tamanho médio de partícula  $36.4 \mu\text{m}$ . Relativamente à imagem b), verifica-se uniformidade no tamanho das partículas, sendo expectável uma vez que este reagente sintético não sofreu qualquer tipo de alteração. Comparando a imagem c) com as imagens a) e b), pode-se observar que a superfície do polímero resultante do ensaio 51 apresenta rugosidades semelhantes às da grafite da imagem b) tendo bastantes rugosidades quando comparada com a PAMA obtida no ensaio 13.

Assim, confirma-se a hipótese da grafite ter formado um revestimento em volta da PAMA, estando de acordo com a bibliografia descrita por Tang *et al.* [223].

Foi efetuado um estudo ao ensaio 51, por forma a avaliar se de alguma maneira a grafite estaria ligada à PAMA. Deste modo, analisaram-se visualmente três falcons com soluções de polímero em água destilada a pH 5, 7 e 11 de modo a perceber se existia deposição de grafite. Este estudo foi efetuado durante três dias, pois é tempo máximo que o polímero estaria sem agitação em caso de obra.



**Figura 4.16 – Soluções do ensaio 51, onde a), b), c) representam o dia 1, o dia 2 e o dia 3, respetivamente. Os falcons encontram-se da direita para a esquerda por ordem crescente de pH, 5, 7 e 11.**

Através da Figura 4.16 pode-se observar que não ocorreu deposição de grafite em nenhum pH durante o período em análise. Assim, segundo este estudo, pode-se inferir que a grafite está ligada à PAMA. A PAM tem facilidade em formar pontes de hidrogénio, todavia a ligação química não pode ter ocorrido pois, a grafite não tem grupos funcionais. Deste modo, uma das hipóteses de ligação entre a grafite e a PAMA é a interação hidrofóbica, uma vez que a molécula PAM é a hidrofílica, a grafite ficou dispersa na solução de polímero [197]. Outra hipótese prende-se com o encapsulamento da PAMA nas cadeias de grafite devido à conformidade das cadeias, todavia deve-se ter em conta a que a massa de grafite foi muito inferior à massa de PAMA.

Foram realizados testes de suspensão em argila de modo a verificar como o polímero selecionado se comportaria com condições próximas do caso real em obra. Foram utilizadas 200 g de argila nos ensaios 54, 55 e 56.

**Tabela 4.11 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 51**

Ensaio	Rácio polímero: água destilada	Viscosidade (s/quarto)		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Sem argila	Com argila após 2 horas em agitação	Com argila após 2 horas em agitação	pH=11	pH=7
Argila	N.a.	N.a.	30	1.02	5.3	4.7
50	1:1	660	N.a.	N.a.	5.8	2.0
54	1:1	448	191	1.04	7.0	N.a.
55	1:1	370	128	1.03	N.a.	6.7
56	1:2	122	82	1.04	7.9	N.a.

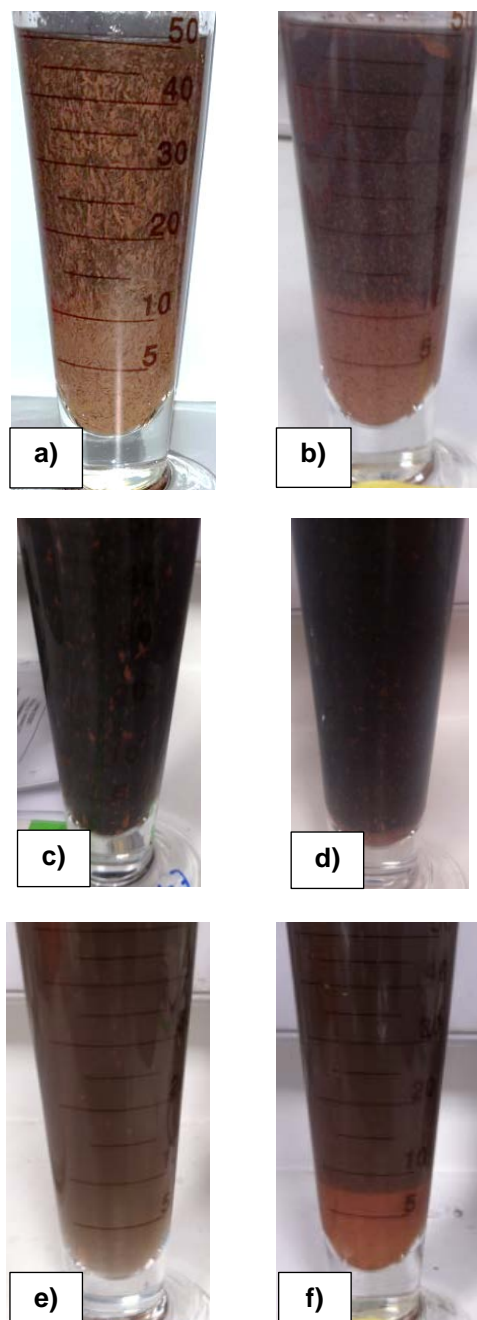
N.a.: Não aplicável

A Tabela 4.11 apresenta os resultados de viscosidade, com e sem adição de argila, de densidade e de condutividade obtidos pelos testes de suspensão em argila.

Através da Tabela 4.11 é possível verificar a diminuição de viscosidade e o aumento de condutividade após a adição da argila à solução polimérica. Em relação ao ensaio 54, efetuado com rácio 1:1 de polímero em água destilada e realizado a pH=11 é de notar a diminuição de viscosidade de 448 s/quarto para 191 s/quarto após 2 horas de agitação da solução com a argila, deixando de cumprir um dos objetivos desta tese. É ainda visível o aumento de condutividade com a adição de argila de  $5.8 \times 10^{-4}$  S/cm para  $7.0 \times 10^{-4}$  S/cm. No caso do ensaio 55, foi efetuado com o mesmo rácio de polímero em água destilada porém foi realizado em pH=7, é visível a mesma tendência do que no ensaio 54, uma vez que a viscosidade diminui de 370 s/quarto para 128 s/quarto e a condutividade aumenta de  $2.0 \times 10^{-4}$  S/cm para  $6.7 \times 10^{-4}$  S/cm, após a adição da argila. Comparando estes ensaios pode-se observar que o ensaio 54 é o ensaio que apresenta maior viscosidade com as condições que existem em obra, no entanto não atinge o valor proposto no objetivo de 300 s/quarto. De referir que visualmente com a adição da argila à solução polimérica, a mistura obtida não envolveu a argila tal como nos testes efetuados ao ensaio 40 na secção 4.2.4.2. No ensaio 56, é possível observar que a tendência que ocorre nos ensaios 54 e 55 surge também neste ensaio, no entanto com valores de viscosidade inferiores aos outros ensaios, uma vez que a quantidade de polímero utilizado foi reduzida. Com esta diminuição de rácio polímero:água destilada, é ainda possível verificar que a densidade da mistura polimérica é igual à densidade do ensaio 54, com valor de 1.04 g/cm<sup>3</sup>. Assim, pode-se concluir que as misturas que conseguiram suspender maior quantidade de argila foram os ensaios 54 e 56, todavia este último detinha apenas metade da massa de polímero, o que demonstra que estes rácios devem ser estudados de modo a otimizar a quantidade de polímero utilizada.

Para os testes de suspensão em argila efetuados, foram ainda analisadas visualmente as misturas com argila em suspensão imediatamente após as 2 horas de agitação e após 12 horas desta agitação parada.





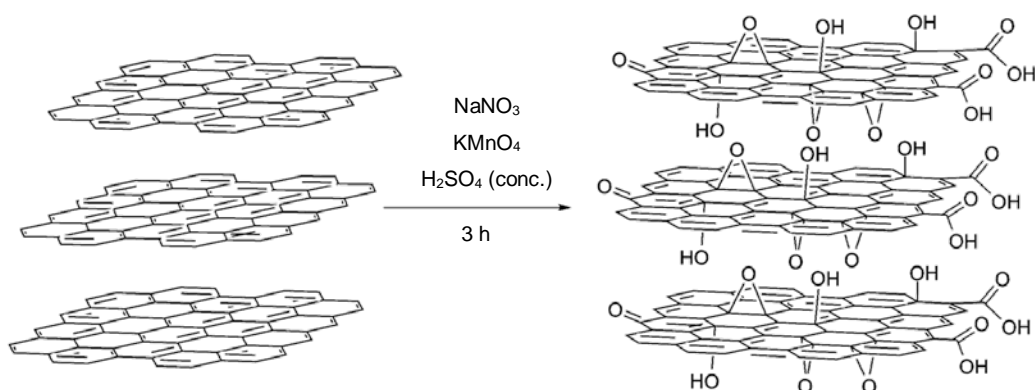
**Figura 4.17 – Misturas obtidas do ensaio 51 entre a solução polimérica e a argila:**  
**a) ensaio 54, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 54, após 12 h após a**  
**paragem da agitação; c) ensaio 55, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 55, após**  
**12 h após a paragem da agitação; e) ensaio 56, imediatamente após 2 h de agitação; f)**  
**ensaio 56 após 12 h após a paragem da agitação**

A Figura 4.17 apresenta as misturas entre a solução polimérica e a argila obtidas para os ensaios 54, 55 e 56 para os diferentes tempos de sedimentação. Na imagem a) ensaio 54, imediatamente após 2 h de agitação e b) ensaios 54, após 12 h após a paragem da agitação, é possível observar a argila que não foi envolvida pela mistura polimérica. De referir que a mistura se tornou homogênea, com a diminuição para metade do rácio polímero: água destilada. Para todos os ensaios a deposição de argila é maior 12 horas após paragem da agitação.

### 4.3.2 Síntese de óxido de grafeno

Nesta secção foram realizadas várias sínteses reduzindo para metade as quantidades de nitrato de sódio e de permanganato de potássio adicionadas à síntese do óxido de grafeno, comparativamente à síntese efetuada pelo método de Hummer's [196].

Todos os ensaios foram realizados de acordo com o protocolo 3.2.8. Foram utilizados 1 g de grafite, 186 mL de água destilada e 10 mL de peróxido de hidrogénio (10% v/v). Os tempos de residência a 5°C, 35°C e 98°C foram respetivamente de 120 minutos e 30 minutos para os dois últimos.



**Figura 4.18 – Representação esquemática da síntese de óxido de grafeno**

A Figura 4.18 apresenta a estrutura do óxido de grafeno obtido através da síntese pelo método de Hummer's utilizando grafite. Cheng *et al.* descreve este processo como muito eficiente, no entanto existe a libertação de gases tóxicos como  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  [224].

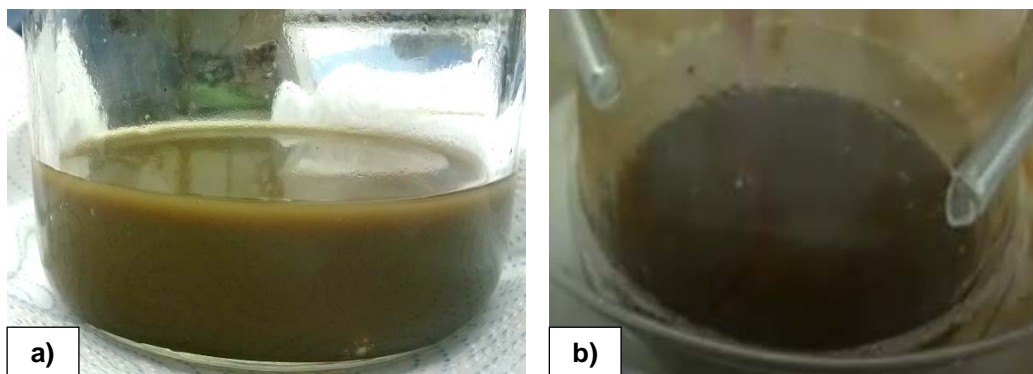
**Tabela 4.12 – Quantidades de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KMnO}_4$  utilizadas em cada ensaio com os respetivos rendimentos**

Ensaio	Nitrato de sódio (g)	Permanganato de potássio (g)	Rendimento (%)
57 <sup>(1)</sup>	0.50	3.0	96
58	0.25	3.0	92
59	0.50	1.5	12

<sup>(1)</sup> Ensaio realizado com as quantidades sugeridas pelo método de Hummer's [196]

Na Tabela 4.12 é possível visualizar os rendimentos obtidos na síntese de óxido de grafeno para os respetivos ensaios.

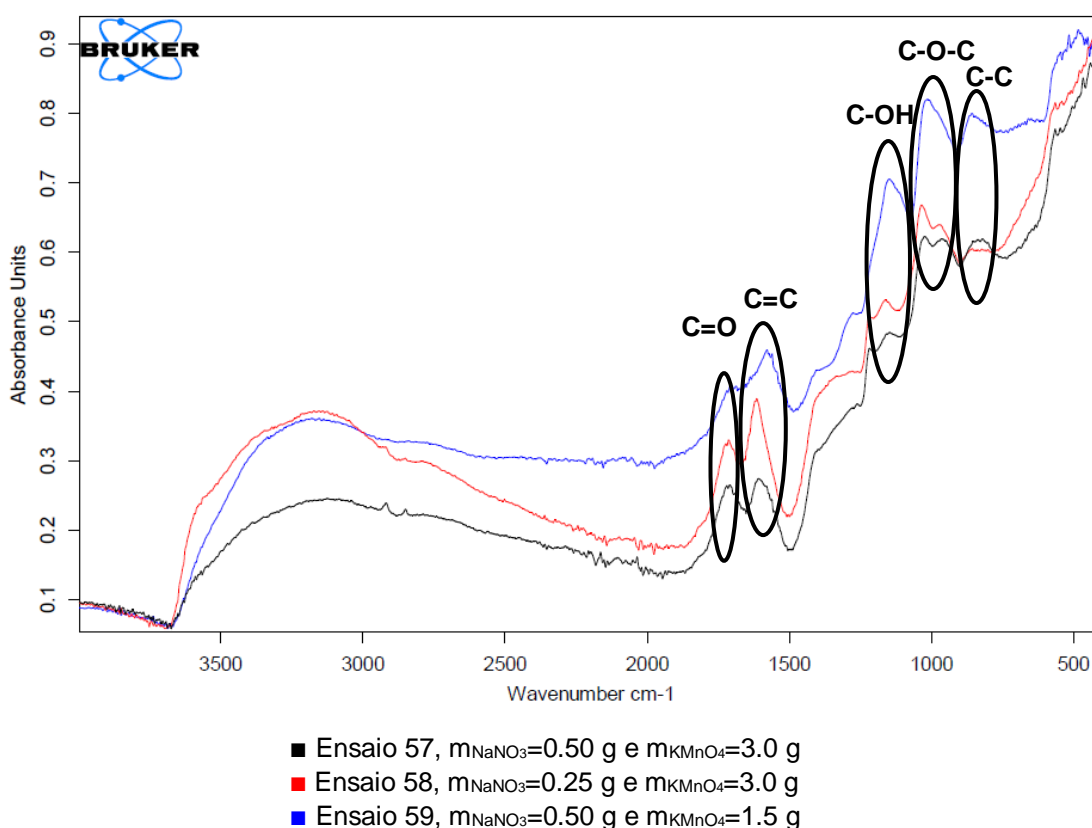
A partir da Tabela 4.12 pode-se verificar que ao modificar as quantidades utilizadas pelo método de Hummer's existe a diminuição do rendimento da síntese realizada. Nos ensaios 57 e 58 os rendimentos foram elevados com valores de 96% e 92%, respetivamente. No entanto no ensaio 59 ao diminuir a massa de  $\text{KMnO}_4$  adicionada o rendimento foi muito mais baixo. Visualmente a reação não ocorreu como o descrito na bibliografia, não ocorrendo a alteração de cor para castanho amarelado com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [196].



**Figura 4.19 – Final da síntese do OG: a) Ensaio 57 e b) Ensaio 59**

Na Figura 4.19 é possível observar a cor resultante da mistura reaccional obtida no final da síntese do OG. Na Figura 4.24, a) encontra-se o ensaio 57 com a cor descrita na bibliografia e na b) o ensaio 59 que ao invés do primeiro manteve a cor castanha escura.

Assim, pode-se concluir que a massa de  $\text{KMnO}_4$  adicionada à síntese é fulcral para que a síntese ocorra como o esperado e alcançando valores de rendimento elevados. Por último, todos os ensaios foram analisados FTIR-ATR.



**Figura 4.20 – FTIR-ATR dos ensaios 56 a 58**

Na Figura 4.20 estão representados os espectros FTIR-ATR dos ensaios 57, 58 e 59. Em todos os ensaios é visível a ligação  $\text{C}=\text{O}$  aproximadamente aos  $1750\text{ cm}^{-1}$ , a ligação  $\text{C}=\text{C}$  aos

1600  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C-OH correspondente aos 1200  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C-O-C encontra-se aos 1100  $\text{cm}^{-1}$  e a ligação C-C aos 950  $\text{cm}^{-1}$  [196]. Assim, de acordo com a Figura 4.18, pode-se confirmar o sucesso da síntese do OG, uma vez que o FTIR-ATR apresenta os grupos funcionais presentes na estrutura deste composto.

Todavia, o critério de decisão para selecionar qual o ensaio que será efetuado em *scale-up* é a condutividade elétrica transmitida pelo OGr. Posteriormente, também se irá realizar a redução do OG em *scale-up*, de modo a prosseguir-se para o estudo do sistema PAMA – OGr.

### 4.3.3 Síntese de óxido de grafeno reduzido

A síntese do OGr foi realizada com redução química utilizando hidrazina hidratada. Foram utilizadas 100 mg do OG proveniente do protocolo 3.2.6, 100 mL de água destilada e 1 mL de agente redutor. Antes da adição do agente redutor, o OG esteve num banho de ultrassons aproximadamente durante 20 minutos. A temperatura da síntese foi de 100°C durante 24 horas. Nesta secção foi estudado o impacto da quantidade de nitrato de sódio e de permanganato de potássio adicionada à síntese do OG na condutividade elétrica obtida do OGr. Todos os ensaios foram realizados segundo o protocolo 3.2.7.

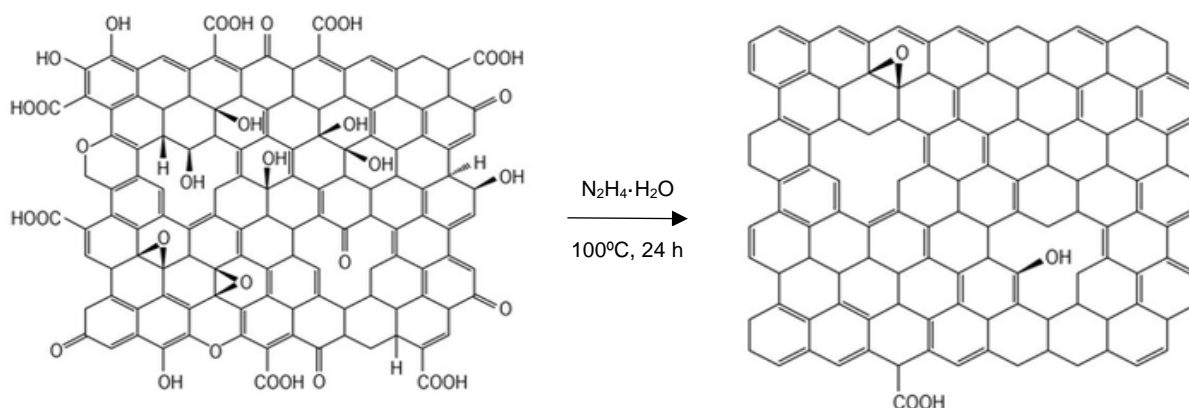


Figura 4.21 – Representação esquemática da redução química do OG

A Figura 4.21 apresenta a estrutura do OGr obtido pela redução química do OG utilizando hidrazina hidratada.

Tabela 4.13 – Rendimentos e condutividade obtidos nos ensaios 60 e 62

Óxido de grafeno proveniente do ensaio	Ensaio	Rendimento (%)	Condutividade $\times 10^{-3}$ (S/cm)	
			pH=11	pH=7
57 <sup>(1)</sup>	60	46	7.1	0.3
58	61	38	6.3	0.2
59	62	4	N.m.	N.m.

<sup>(1)</sup> Ensaio realizado com as quantidades sugeridas pelo método de Hummer's

N.m.: Não foi medido uma vez que não se obteve massa suficiente

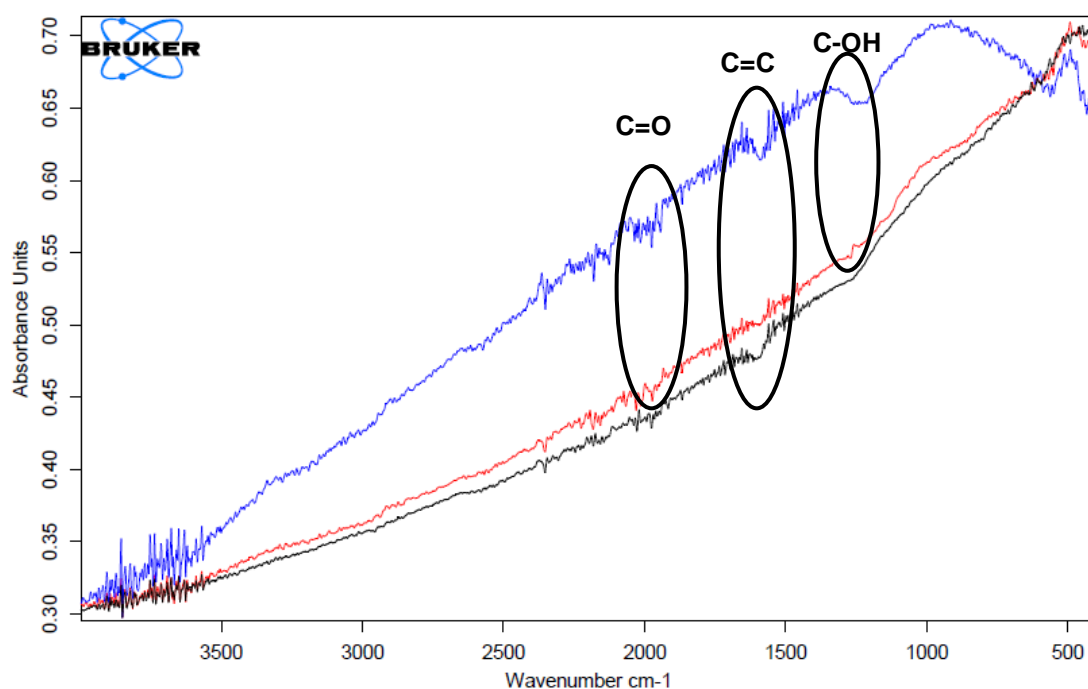
Na Tabela 4.13 estão representados os valores de rendimento e condutividade obtidos da redução química do OG para OGr.

Através da Tabela 4.13 é observável a que os rendimentos obtidos pelos ensaios 60 e 61 são bastante mais elevados do que o rendimento do ensio 62. Esta discrepância nos valores obtidos, pode estar relacionada com o facto da síntese de OG do ensaio 59 não ter ocorrido como o expectável, devido à redução para metade da quantidade de  $\text{KMnO}_4$  comparativamente à massa utilizada pelo método de Hummer's, e por conseguinte no ensaio 62. Relativamente à condutividade obtida, pode-se verificar que o ensaio 60 apresenta tanto a maior condutividade a  $\text{pH}=11$  como a maior diferença entre  $\text{pH}=11$  e  $\text{pH}=7$ , com valores de  $7.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  e  $6.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , respetivamente.

Segundo Stankovich *et al.* [213] o valor de condutividade do OGr obtido pela redução química com hidrazina hidratada é de  $2 \text{ S/cm}$ . Assim, o valor obtido neste trabalho não está de acordo com a bibliografia.

Uma possível hipótese para o facto de a condutividade não ser da mesma ordem de grandeza com o previsto, deve-se à medição do OGr ter sido efetuada em solução e não pelo método *four probe*, neste último a condutividade medida é do composto sólido. Outra possibilidade, neste caso em termos reacionais, prende-se com o tempo em que o OG esteve no banho de ultrassons ter sido insuficiente, não dissipando todo o composto diminuindo assim a área de contacto do mesmo com o agente redutor, hidrazina hidratada.

Foram efetuadas análises FTIR-ATR a todos os ensaios por forma a confirmar o sucesso da síntese de OGr.



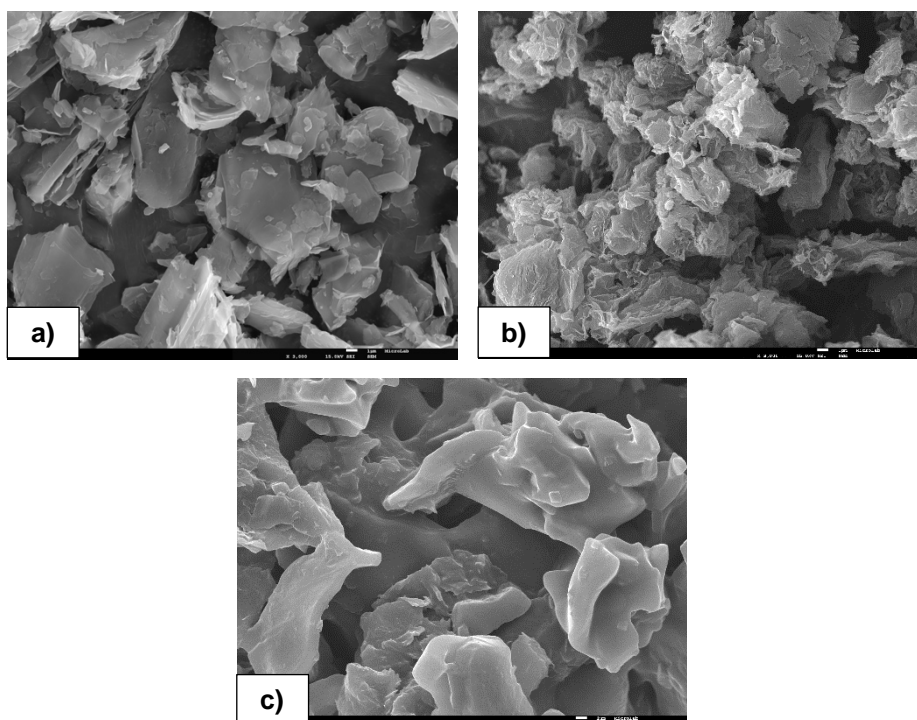
- Ensaio 60, proveniente do ensaio com  $m_{\text{NaNO}_3}=0.50 \text{ g}$  e  $m_{\text{KMnO}_4}=3.0 \text{ g}$
- Ensaio 61, proveniente do ensaio com  $m_{\text{NaNO}_3}=0.25 \text{ g}$  e  $m_{\text{KMnO}_4}=3.0 \text{ g}$
- Ensaio 62, proveniente do ensaio com  $m_{\text{NaNO}_3}=0.50 \text{ g}$  e  $m_{\text{KMnO}_4}=1.5 \text{ g}$

Figura 4.22 – FTIR-ATR dos ensaios 60 a 62

Na Figura 4.22 estão representados os espectros dos ensaios 60, 61 e 62. Em todos os ensaios é visível a ligação C=C aproximadamente aos  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Todavia, apenas para os ensaios 60 e 61 se pode observar as ligações C=O nos  $2000\text{ cm}^{-1}$  e C-OH nos  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

Estes espectros foram comprados com bibliografia [225], [226] e de acordo com a Figura 4.21 é possível confirmar que OGr foi sintetizado nos ensaio 60 e 61.

Deste modo, selecionou-se o ensaio 60 como a experiência que reúne as melhores condições, uma vez que obteve os rendimentos mais elevados desde a síntese do OG, na secção 4.3.2, e apresenta maior condutividade a  $\text{pH}=11$  e a maior diferente de condutividade de  $\text{pH}=7$  para  $\text{pH}=11$ . Por último, foram analisadas as imagens SEM tanto do ensaio 57 como do 60, por forma a observar as morfologias dos compostos obtidos.



**Figura 4.23 – a) SEM de grafite, b) SEM do ensaio 57, OG e c) SEM do ensaio 60, OGr. Todas as imagens têm uma ampliação x3000**

Na Figura 4.23 estão representadas as imagens da análise SEM para a grafite, imagem a), para o ensaio 57, imagem b) e para o ensaio 60, imagem c). Através desta figura é possível observar as alterações na morfologia das partículas após a síntese pelo método de Hummer's e com posterior redução química. Na imagem c) pode-se verificar a presença de um material bidimensional com uma estrutura com dobras superficiais. Segundo a bibliografia esta estrutura é típica do OGr de poucas camadas [226].

Com as condições das sínteses de OG e OGr escolhidas, prosseguiu-se para o estudo do sistema PAMA – OGr.

#### 4.3.4 Estudo do sistema PAMA – OGr

As sínteses deste sistema foram efetuadas de acordo com o protocolo 3.2.8 e utilizaram iniciador redox e como o reticulante o MBA, pois este é utilizado em sistemas semelhantes. Efetuaram-se estudos às seguintes variáveis: (1) massa de OGr adicionada ao sistema e (2) presença de reticulante MBA no sistema. Estes estudos foram realizados com o objetivo de perceber como a viscosidade, a homogeneidade e a condutividade elétrica variam no polímero final obtido, otimizando condições para o ensaio selecionado. De referir que as condições utilizadas neste sistema foram as condições selecionadas em estudos anteriores, ou seja, o tempo de adição do OGr à síntese, foi de 60 minutos devido a ter sido um parâmetro escolhido no estudo do sistema PAMA – grafite e que a quantidade de reticulante utilizada foi de  $7.25 \times 10^{-3} \%$  ( $m_{MBA}/m_{RP}$ ), de acordo com o estudo do sistema PAMA-SPANI.

**Tabela 4.14 – Viscosidade e condutividade obtidas em função das concentrações de OGr e MBA adicionadas à síntese**

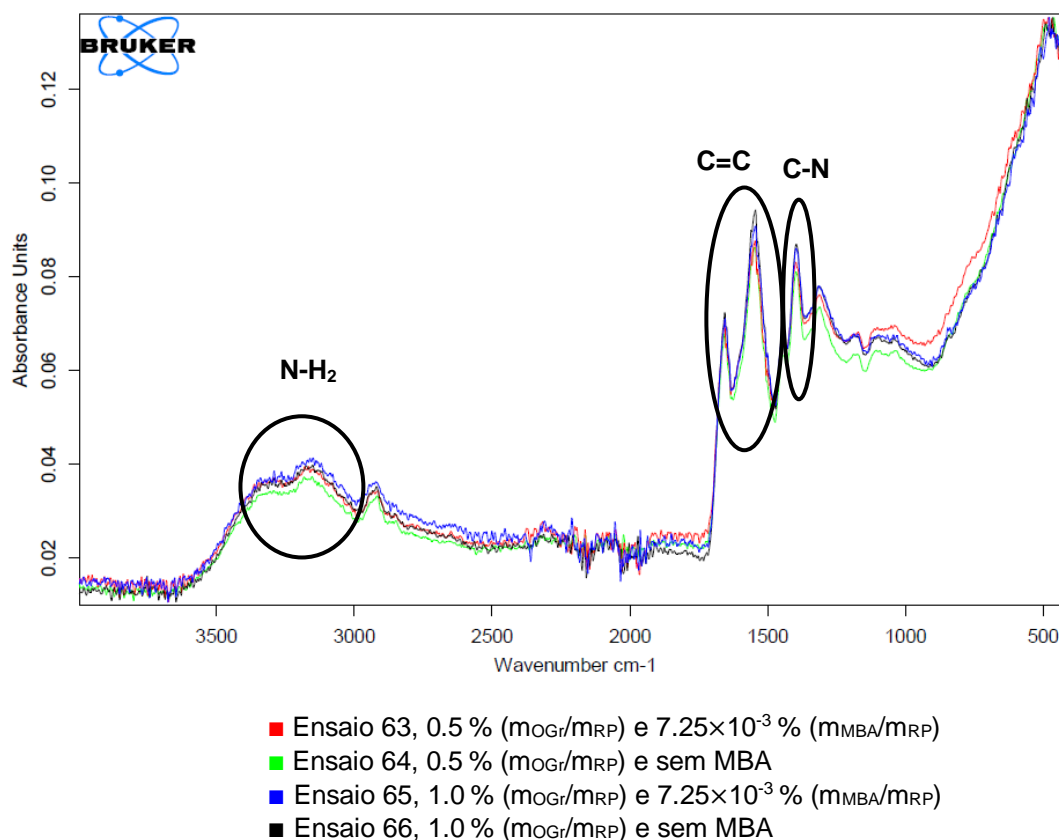
Ensaio	Concentração % ( $m_{OGr}/m_{RP}$ )	Concentração $\times 10^{-3}$ % ( $m_{MBA}/m_{RP}$ )	Viscosidade (s/quarto)		Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
			Medição às 7 horas	Medição às 24 horas	pH=11	pH=7
13	N.a.	N.a.	644	883	0.1	0.04
60	N.a.	N.a.	N.a.	N.a.	71.0	30.0
63	0.5	7.25	631	1025	6.8	2.8
64	0.5	0	918	1104	5.1	2.4
65	1.0	7.25	795	854	6.8	2.6
66	1.0	0	853	1038	6.5	2.5

N.a.: Não aplicável

Na Tabela 4.14 estão representados os resultados obtidos de viscosidade e condutividade dos ensaios 63 a 66.

Através da Tabela 4.14 verifica-se que com a ausência de reticulante a viscosidade do polímero aumenta e que a condutividade diminui. É ainda visível que ao aumentar a concentração de OGr na síntese a viscosidade diminui, que os valores de condutividade a pH=11 no caso dos ensaios com MBA, 63 e 65 se mantiveram iguais, com o valor de  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm e que no caso dos ensaios sem MBA, 64 e 66 a condutividade aumentou de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm para  $6.5 \times 10^{-4}$  S/cm, respetivamente. Após as 7 horas de agitação, notou-se que todos os ensaios apresentavam grumos, o que explica o aumento de viscosidade para a medição após 24 horas sob agitação.

Foram efetuadas análises FTIR-ATR a todos os ensaios realizados nesta secção.



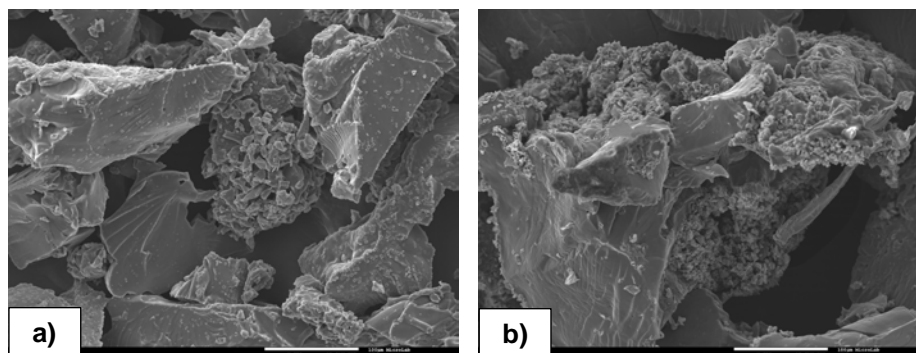
**Figura 4.24 – FTIR-ATR dos ensaios 59 a 62**

Na Figura 4.24 estão representados os espectros FTIR-ATR dos ensaios 63, 64, 65 e 66. De notar, que todos os espectros obtidos são muito idênticos, podendo-se observar a o grupo amida na zona do 3100 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a ligação C=C entre os 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  e a ligação C-N aproximadamente nos 1440  $\text{cm}^{-1}$ . É ainda possível verificar que todos os espectros são muito semelhantes, podendo-se inferir que não ocorrerem ligações covalentes com o MBA entre a PAMA e o OGr.

De acordo com Ren *et al.* [197], o OGr pode encontrar-se estável em água devido a interações hidrofóbicas com a PAMA, deste modo o tipo de ligação de é proposto para estes ensaios não é covalente.

Assim, pode-se concluir que o ensaio que apresenta melhores resultados é o ensaio 63, uma vez que apresenta valores de viscosidade 1025 s/quarto e de condutividade  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm, alcançando os objetivos deste trabalho. Deste modo foram efetuados a este ensaio, análises SEM e testes de suspensão em argila.





**Figura 4.25 – a) SEM do ensaio 60, OGr e b) SEM do ensaio 63, PAMA – OGr; Ambas as imagens têm uma ampliação x250**

Na Figura 4.25 estão apresentadas as imagens SEM dos ensaios 60 e 63, onde é visível a morfologia do OGr e do composto PAMA – OGr, respectivamente. De notar a irregularidade da superfície das partículas e do tamanho das mesmas, em ambas as imagens. Por último, é visível o padrão na superfície da imagem b) SEM do ensaio 63, apresenta similaridade ao padrão da imagem a) SEM do ensaio 60.

**Tabela 4.15 – Resultados obtidos dos testes de suspensão em argila do ensaio 63**

Ensaio	Rácio polímero: água destilada	Viscosidade (s/quarto)		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Condutividade $\times 10^{-4}$ (S/cm)	
		Sem argila	Com argila após 2 horas em agitação	Com argila após 2 horas em agitação	pH=11	pH=7
Argila	N.a.	N.a.	30	1.02	5.3	4.7
63	1:1	1025	N.a.	N.a.	6.8	2.8
67	1:1	272	167	1.04	10.0	N.a.
68	1:1	252	87	1.02	N.a.	6.1

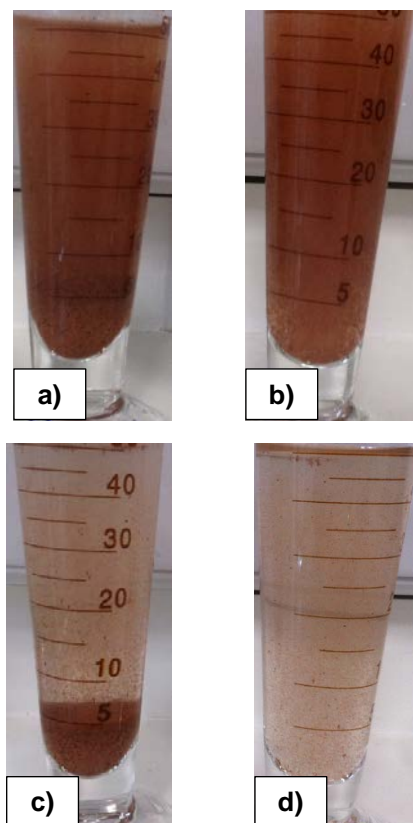
N.a.: Não aplicável

A Tabela 4.15 apresenta os resultados de viscosidade, com e sem adição de argila, de densidade e de condutividade obtidos pelos testes de suspensão em argila.

Na Tabela 4.15 pode-se verificar a diminuição de viscosidade e o aumento de condutividade após a adição da argila à solução polimérica. Relativamente ao ensaio 67, efetuado a pH=11 é de notar a diminuição de viscosidade de 272 s/quarto para 167 s/quarto após 2 horas de agitação da solução com a argila, deixando de cumprir um dos objetivos desta tese. É ainda visível o aumento de condutividade com a adição de argila de  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm para  $10.0 \times 10^{-4}$  S/cm. No caso do ensaio 68, foi efetuado a pH=7, é visível a mesma tendência do que no ensaio 67, uma vez que a viscosidade diminui de 252 s/quarto para 87 s/quarto e a condutividade aumenta de  $2.8 \times 10^{-4}$  S/cm para  $6.1 \times 10^{-4}$  S/cm, após a adição da argila. Comparando estes ensaios pode-se observar a o ensaio 67 é o ensaio que apresenta maior viscosidade com as condições que existem em obra, porém não atinge o valor proposto no objetivo de 300 s/quarto. De referir que visualmente com a adição da argila à solução polimérica, ambas as misturas obtidas envolverem a argila. Assim, pode-se concluir que a mistura que

conseguiu suspender maior quantidade de argila foi o ensaio 67, com valor de densidade de 1.04 g/cm<sup>3</sup>.

Para os testes de suspensão em argila efetuados, foram ainda analisadas visualmente as misturas com argila em suspensão imediatamente após as 2 horas de agitação e após 12 horas desta agitação parada.



**Figura 4.26 – Misturas obtidas do ensaio 63 entre a solução polimérica e a argila: a) ensaio 67, imediatamente após 2 h de agitação; b) ensaios 67 após 12 h após a paragem da agitação; c) ensaio 68, imediatamente após 2 h de agitação; d) ensaio 68, após 12 h após a paragem da agitação**

A Figura 4.26 apresenta as misturas entre a solução polimérica e a argila obtidas para os ensaios 67 e 68 para os diferentes tempos de sedimentação. Na imagem a) ensaio 67, imediatamente após 2 h de agitação e b) ensaios 67, após 12 h após a paragem da agitação é visível a maior quantidade de argila suspensa comparando às imagens c) ensaio 68, imediatamente após 2 h de agitação e d) ensaio 68, após 12 h após a paragem da agitação. Assim, é possível verificar que o pH da mistura influencia bastante estes testes, obtendo-se melhores resultados a pH igual a 11. De referir ainda que nestes ensaios, ao invés dos ensaios efetuados para os sistemas PAMA – SPANI e PAMA – grafite, obtiveram-se misturas homogêneas com entre a solução polimérica e a argila com rácio 1:1 de polímero em água destilada.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolveram-se polímeros com base de acrilamida com o objetivo de se obter um sistema polimérico que numa gama de densidade de 1.0 a 1.4 g/cm<sup>3</sup> detenha: (1) solubilidade em água num rácio de 1 grama por litro de água destilada, (2) viscosidade superior a 300 s/quarto, (3) condutividade elétrica a pH  $\geq 11$  e (4) condutividade elétrica numa profundidade de 50 cm. Para tal, foram estudadas as sínteses da poliacrilamida aniónica (PAMA), da polianilina sulfonada (SPANI), do óxido de grafeno reduzido (OGr), do sistema PAMA – SPANI, do sistema PAMA – grafite e do sistema PAMA – OGr.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, verificou-se relativamente à síntese de SPANI que, a temperatura ideal de síntese da EBh é de 5 °C e que o volume de 5 mL de agente de redutor, no passo de redução para leucoremeraldina, apresentava a maior condutividade elétrica na SPANI com o valor a pH=11 de  $2.33 \times 10^{-3}$  S/cm, ensaio 30. Em relação à síntese de OGr, conclui-se que a experiência que conduzia uma maior condutividade elétrica a este composto, é o ensaio 57, efetuado com as quantidades referentes ao método de Hummer's.

Nos sistemas PAMA – Polímero condutor/Aditivo condutor, verificou-se de modo geral que, estes sistemas eram responsivos ao pH, uma vez que apresentaram sempre maior condutividade elétrica a pH=11 comparativamente a pH=7. No sistema PAMA – SPANI observou-se que ao aumentar a  $\%(m_{MBA}/m_{RP})$  a viscosidade no polímero diminuía e a condutividade aumentava, sendo que o ensaio 45, experiência realizada com maior % de reticulante, o polímero não dissolveu completamente ficando com alguns grumos mesmo após 24 horas de agitação. No sistema PAMA – grafite, confirmou-se que a grafite fez um revestimento em volta das cadeias de PAMA, devido a uma interação hidrofóbica.

Em suma, tendo em conta todos os ensaios que alcançaram os objetivos, os que apresentam características mais adequadas para a aplicação em estudo são: (1) Sistema PAMA – SPANI: ensaio 40, viscosidade de 945 s/quarto e condutividade a pH=11 de  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm, secção 4.2.4; (2) Sistema PAMA – grafite: ensaio 51 viscosidade de 660 s/quarto e condutividade de  $4.5 \times 10^{-4}$  S/cm, secção 4.3.1 e (3) ensaio 63, viscosidade de 1025 s/quarto e condutividade de  $6.8 \times 10^{-4}$  S/cm, secção 4.3.4. De referir que, dos objetivos propostos neste trabalho, a medição de condutividade numa profundidade de 50 cm não foi realizada devido a limitações do sensor de medição e não devido a limitações dos sistemas estudados. É ainda possível afirmar que o sistema que apresenta maior capacidade de suspender argila no rácio definido nos objetivos, 1:1 polímero em água destilada, é o ensaio 63 com o valor de densidade de 1.04 g/cm<sup>3</sup>, no entanto distante do valor máximo de 1.40 g/cm<sup>3</sup>.

Como trabalho futuro, deverão ser realizados trabalhos por forma a otimizar os rácios de polímero/água/argila, bem como outros tipos de argila e sistemas de agitação alternativos mais próximos do que acontece na estabilização de solos (área de trabalho da empresa GEO), pois desta forma possivelmente maiores valores de viscosidade poderiam ser alcançados. Para a alcançar uma maior condutividade, no caso do OGr poderão ser efetuadas experiências com um

agente redutor diferente, por exemplo ácido iodídrico. Relativamente aos sistemas poliméricos condutores sintetizados, poderão ser estudados mais detalhadamente, de modo a terem aplicação em outras áreas, como biomedicina e mais especificamente no caso do OGr na área da eletrónica.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] "Global Construction Outlook 2020," *Market Reports*, 2016. [Online]. Available: <http://marketreportsstore.com/global-construction-outlook-2020/>. [Accessed: 02-Mar-2017].
- [2] J. W. Niehoff, "Nature Sides with the Hidden Flaw: Lessons Learned from Failures of Earth-Support Systems," *Am. Soc. Civ. Enginners*, vol. 20, no. 2, p. 38, 2016.
- [3] I. R. Duarte, E. Trindade, and A. Pinho, "Redução de riscos ambientais através da aplicação de fluido polimérico na estabilização de escavação de solos," *Academia*, 2011.
- [4] "Soil Stabilization for Dirt Roads," *AggreBind*. [Online]. Available: <http://aggrebind.com/roads/soil-stabilization-for-dirt-roads/>. [Accessed: 18-Mar-2017].
- [5] T. Kowalski and W. Starry, "Modern Soil Stabilization Techniques," *Charact. Improv. od Soils Mater. Sess.*, pp. 1–16, 2007.
- [6] G. P. Makusa, "Soil stabilization methods and materials," Luleå University of Technology, 2012.
- [7] H.-Y. Fang, "Soil Stabilization and Grouting," in *Foundation Engineering Handbook*, 2nd ed., H.-Y. Fang, Ed. New York: Chapman & Hall, 1991, pp. 317–369.
- [8] B. Das, "Chemical and Mechanical Stabilization," *TRB*. [Online]. Available: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/millennium/00018.pdf>.
- [9] G. Hicks, "Alaska Soil Stabilization Design Guide," pp. 37–38, 2002.
- [10] N. Mosavat, E. Oh, and G. Chai, "A Review of Electrokinetic Treatment Technique for Improving the Engineering Characteristics of Low Permeable Problematic Soils," *Int. J. GEOMATE*, vol. 2, pp. 266–272, 2012.
- [11] FM 5-410, "Methods of Stabilization," in *Soil Stabilization for Roads and Airfields*, 2012, pp. 1–81.
- [12] M. Benazzoug, S. Kenai, and R. Bahar, "Experimental analysis of the effect of some compaction methods on mechanical properties and durability of cement stabilized soil," *J. Mater Sci*, pp. 6956–6964, 2006.
- [13] "Mechanical Types of Soil Stabilization," *Global Road Technology*, 2015. [Online]. Available: <https://globalroadtechnology.com/mechanical-types-of-soil-stabilization/>. [Accessed: 02-Mar-2017].
- [14] "Drenagem e estabilização de solos." [Online]. Available: [http://ftc.civil.uminho.pt/Textos\\_files/construcoes/cp1/Cap. V - Drenagem e Estabilização dos Solos.pdf](http://ftc.civil.uminho.pt/Textos_files/construcoes/cp1/Cap. V - Drenagem e Estabilização dos Solos.pdf). [Accessed: 08-Mar-2017].
- [15] A. Sharma and R. Ramkrishnan, "Study on effect of Microbial Induced Calcite Precipitates on strength of fine grained soils," *Perspect. Sci.*, vol. 8, pp. 198–202, 2016.
- [16] A. A. G, "The Effect of Polymer-Cement Stabilization on the Unconfined Compressive Strength of Liquefiable Soils," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013.
- [17] D. P. Cassidy, V. J. Srivastava, F. J. Dombrowski, and J. W. Lingle, "Combining in situ chemical oxidation , stabilization , and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 297, pp. 347–355, 2015.
- [18] T. Krogstad, T. A. Sogn, and A. Sæbø, "Influence of chemically and biologically stabilized sewage sludge on plant-available phosphorous in soil," *Ecol. Eng.* 25, vol. 25, p. 51, 2005.
- [19] E. A. Basha, R. Hashim, H. B. Mahmud, and A. S. Muntohar, "Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement," vol. 19, pp. 448–453, 2005.
- [20] F. G. Bell, "Lime stabilization of clay minerals and soils," *Eng. Geol.*, vol. 42, pp. 223–237, 1996.
- [21] J. H. Beeghly, "Recent Experiences w ith Lime – Fly Ash Stabilization o f Pavement Subgrade Soils , Base , and Recycled Asphalt," pp. 1–18, 2003.
- [22] "Fly Ash in Soil Improvement," *Fly Ash Facts for Highway Engineers*, 2015. [Online]. Available: <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach07.cfm>.
- [23] J. Rojas, "Estabilização de solos," Universidade Federal do Pampa, 2015.
- [24] A. C. Bitir and V. Muşat, "Group improvement technologies deep soil mixing methods. Fundamental aspects," no. Lxiv, 2014.
- [25] J. S. Tingle, J. K. Newman, S. L. Larson, C. A. Weiss, and J. F. Rushing, "Stabilization Mechanisms of Nontraditional Additives," *Transp. Res. Rec.*, vol. 2, pp. 59–67, 1989.
- [26] D. L. Bouranis, A. G. Theodoropoulos, and J. B. Drossopoulos, "Communications in Soil

- Science and Plant Analysis Designing synthetic polymers as soil conditioners," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 26, pp. 1455–1480, 1995.
- [27] N. Latifi, A. S. A. Rashid, S. Siddiqua, and S. Horpibulsuk, "Micro-Structural Analysis of Strength Development in Low- and High Swelling Clays Stabilized with Magnesium Chloride ...," *Appl. Clay Sci.*, vol. 118, pp. 195–206, 2015.
- [28] E. Kalkan, "Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners," *Eng. Geol.*, vol. 87, pp. 220–229, 2006.
- [29] O. Cuisinier, G. Blanck, and F. Masrouri, "Soil treatment with organic non-traditional additives for the improvement of earthworks," *Acta Geotech.*, 2013.
- [30] J. Oades, "The role of biology in the formation , stabilization and degradation of soil structure," *Geoderma*, vol. 56, pp. 377–400, 1993.
- [31] F. Service, "Stabilization Selection Guide for Aggregate- and Native-Surfaced," 2009.
- [32] Y. B. Acar, R. J. Galeb, A. N. Alshawabkeh, R. E. Marks, W. Puppala, M. Brickad, and R. Parkere, "Electrokinetic remediation : Basics and technology status," *J. Hazard. Mater.*, vol. 40, pp. 117–123, 1995.
- [33] W. J. Orts, A. Roa-espinoza, R. E. Sojka, G. M. Glenn, S. H. Imam, K. Erlacher, and J. S. Pedersen, "Use of Synthetic Polymers and Biopolymers for Soil Stabilization in Agricultural , Construction , and Military Applications," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 58–66, 2007.
- [34] E. Amézketa, "Soil Aggregate Stability : A Review," *J. Sustain. Agric.*, vol. 14, pp. 37–41, 1999.
- [35] B. Das, "1- Introduction," *Shallow Foundations*, 2009. [Online]. Available: [https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=E1FyEf33CysC&oi=fnd&pg=PP14&dq=shallow+foundations+piles&ots=qh7Ml5BbsV&sig=4QYwnhHn0-nwihOhKIPE9HbMxRY&redir\\_esc=y#v=onepage&q=shallow foundations piles&f=false](https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=E1FyEf33CysC&oi=fnd&pg=PP14&dq=shallow+foundations+piles&ots=qh7Ml5BbsV&sig=4QYwnhHn0-nwihOhKIPE9HbMxRY&redir_esc=y#v=onepage&q=shallow foundations piles&f=false). [Accessed: 17-Mar-2017].
- [36] L. C. Reese, W. M. Isenhower, and S.-T. Wang, *Analysis and Design of Shallow and Deep Foundations*. 2006.
- [37] R. Geoexpertise, "Diaphragm wall construction methods," *Deep Excavation*, 2003. [Online]. Available: <http://www.deepexcavation.com/en/Diaphragm+wall+construction+methods>. [Accessed: 17-Mar-2017].
- [38] "Diaphragm Walls," *Piling Contractors*. [Online]. Available: <http://www.pilingcontractors.com.au/processes/diaphragm-walls>. [Accessed: 17-Mar-2017].
- [39] E. M. A. Trindade, "Uso de Polímero como Substituto da Bentonite na Estabilização de Escavações em Solos," Universidade de Évora, 2010.
- [40] B. Kirshner, "Avaliação da Estabilidade de Fluidos de Perfuração Base água," 2008.
- [41] B. S. Aadnoy, "Introduction to special issue on Borehole Stability," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 38, pp. 79–82, 2003.
- [42] "Drilling Fluid Reference Manual," *Bak. Hughes*, 2006.
- [43] "Drilling fluid types," *PetroWiki*, 2015. [Online]. Available: [http://petrowiki.org/Drilling\\_fluid\\_types#Drill-in\\_fluids](http://petrowiki.org/Drilling_fluid_types#Drill-in_fluids). [Accessed: 03-Mar-2017].
- [44] R. Caenn and G. V Chillingar, "Drilling fluids : State of the art," *Pet. Sci. Eng.*, 1996.
- [45] H. Darley and G. Gray, "Introduction to Drilling Fluids," in *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 5nd ed., 1988, pp. 1–2.
- [46] I. Chang, J. Im, A. Kharis, and G. Cho, "Effects of Xanthan gum biopolymer on soil strengthening," *Constr. Build. Mater.*, vol. 74, pp. 65–72, 2015.
- [47] M. Grolms, "Bentonite in Drilling Mud," *Advanced Science News*, 2015. [Online]. Available: <http://www.advancedsciencenews.com/bentonite-drilling-mud/>.
- [48] C. A. Seybold, "Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 25, pp. 37–41, 1994.
- [49] J. W. Hosterman and S. H. Patterson, "Bentonite and Fuller ' s Earth Resources of the United States," 1992.
- [50] L. V Amorim, K. V Farias, J. D. Viana, M. I. R. Barbosa, E. Pereira, H. L. Lira, H. C. Ferreira, and C. Grande, "Fluidos de perfuração à base de água . Parte I : Efeitos de aditativos poliméricos nas propriedades reológicas," *Cerâmica*, vol. 51, pp. 128–138, 2005.
- [51] R. H. Karol, *Chemical Grouting and Soil Stabilization*. 2003.

- [52] G. Clelyi, "Industrial applications of bentonite," *Clays Clay Miner.*, vol. 10, no. 1, pp. 272–283, 1961.
- [53] A. Medeiros and P. Silva, "Estudo reológico da ação bentonita como viscosificante de fluido de perfuração base água," *XX COBEQ*, pp. 1–2, 2014.
- [54] M. I. R. Barbosa, L. V. Amorim, and H. C. Ferreira, "Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas ( Polymeric compounds as additives for bentonite clays )," *Cerâmica*, vol. 53, pp. 354–360, 2007.
- [55] "GEO: Estabilização de solos." [Online]. Available: [http://www.geosoil.com/portugal/the\\_g3\\_system.html](http://www.geosoil.com/portugal/the_g3_system.html). [Accessed: 22-Feb-2017].
- [56] V. Cargle, "Method for soil stabilization and fugitive dust control," 4,592,931, 1986.
- [57] M. Ben-Hur, "Using synthetic polymers as soil conditioners to control runoff and soil loss in arid and semi-arid regions—a review," *Soil, L. care Environ. Res.*, vol. 44, p. 1, 2006.
- [58] A. Al-khanbashi and S. W. Abdalla, "Evaluation of three waterborne polymers as stabilizers for sandy soil," *Geotech. Geol. Eng.*, vol. 24, pp. 1603–1625, 2006.
- [59] W. J. Orts, A. Roa-espinosa, R. E. Sojka, G. M. Glenn, S. H. Imam, K. Erlacher, and J. S. Pedersen, "Use of Synthetic Polymers and Biopolymers for Soil Stabilization in Agricultural , Construction , and Military Applications," *J. Mater. Civ. Eng.*, no. January, pp. 58–66, 2007.
- [60] S. Vyas, "Stabilization of Dispersive Soil by Blending Polymers," *Int. J. Earth Sci. Eng.*, vol. 04, no. 06, pp. 52–54, 2011.
- [61] A. Maghchiche, A. Haouam, B. Immirzi, D. De, F. De, U. El, and H. Lakhdar, "Use of polymers and biopolymers for water retaining and soil stabilization in arid and semiarid regions," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 4, pp. 9–16, 2010.
- [62] D. N. Schulz, J. E. Glass, and C. Zukoski, "Polymers as Rheology Modifiers," in *American Chemical Society*, 1991.
- [63] F. Botello, A. Casas, M. García, A. Oterro, C. Rial, and S. Primi, "Polymeric composition for soil stabilization and for controlling dust and embankment erosion," EP 2 770 034 A1, 2014.
- [64] W. Ritter, S. Tapavicza, H. Müller, and H. Büsching, "Use of selected polyvinyl acetate dispersions for the surface stabilization of sand and/or soil," 5,846,601, 1998.
- [65] I. D. J. Najvar, L. Jackson, C. F. Parks, and G. A. Bennett, "Stabilization of soil with water-in-vinyl ester resin emulsions," 3,651,649, 1972.
- [66] F. Barvenik, "Polyacrylamide characteristic realated to soil applications," *Soil Sci.*, vol. 158, no. 4, pp. 235–243, 1994.
- [67] R. A. I. Azzam and I. Nuclear, *Communications in Soil Science and Plant Analysis Agricultural polymers polyacrylamide preparation , application and prospects in soil conditioning*, no. January 2015. .
- [68] V. S. Green and D. E. Stott, "Polyacrylamide : A Review of the Use , Effectiveness , and Cost of a Soil Erosion Control Amendment," *Sustain. Glob. Farm*, pp. 384–389, 2001.
- [69] M. M. A. El-latif, M. Eldin, and M. El-Kady, "Preparation of Nonionic Polyacrylamide Flocculant and its Application in Removal Of Clay suspension," *Res. Alexandria Eng. J.*, 2005.
- [70] Z. Jiang and J. Zhu, "Cationic Polyacrylamide: Synthesis and Application in Sludge Dewatering Treatment," *Asian J. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 629–633, 2014.
- [71] "Federation of piling specialist: Bentonite support fluids in civil engineering," *FPS Geotechnical Eng.*, pp. 1–6, 2006.
- [72] G. Dugan, "Drilling Fluids: Choose Bentonite or Synthetic Slurry as the Job Demands," *National Driller*. [Online]. Available: <http://www.nationaldriller.com/articles/88767-drilling-fluids-choose-bentonite-or-synthetic-slurry-as-the-job-demands>. [Accessed: 19-Mar-2017].
- [73] J. Melo, M. Moreno, H. Burrows, and M. Gil, "Introdução," in *Química de Polímeros*, 2004, pp. 1–4.
- [74] G. Martins, "A evolução dos materiais poliméricos," *Tecnologia em Processos de Polimerização*. [Online]. Available: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABQcQAH/a-evolucao-dos-materiais-polimericos>. [Accessed: 16-Mar-2017].
- [75] H. Staudinger, "Tthe foundation of polymers science by Hermann Staudinger," 1999.
- [76] W. B. Jensen, "The Origin of the Polymer Concept," *J. Chem. Educ.*, vol. 88, pp. 624–625, 2008.
- [77] T. Erdmenger, C. Guerrero-sanchez, J. Vitz, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, and C. Guerrero-sanchez, "Recent developments in the utilization of green solvents in polymer

- chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 3317–3333, 2010.
- [78] E. Melo and C. White, "Wood and Cellulosics: Industrial Utilization. Biotechnology. Structure and Properties. Edited," pp. 158–159, 1987.
- [79] D. P. Delmer, "Cellulose biosynthesis: Exciting Times for A Difficult Field of Study," *Annu. Rev. Plant Physiol.*, vol. 50, pp. 245–269, 1999.
- [80] D. Plackett and I. Siró, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review," *Cellulose*, vol. 17, pp. 459–494, 2010.
- [81] M. Weaver and F. H. Otey, "Some Starch Derivatives as Potential Soil Stabilizers - A Preliminary Study," vol. 34, no. 1, pp. 26–30, 1982.
- [82] C. Guodyear, "Improvement in India-Rubber Fabrics," 3,633, 1844.
- [83] M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite, and E. Chiellini, "Progress in Polymer Science Chitosan — A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 8, pp. 981–1014, 2011.
- [84] "Natural vs Synthetic Polymers," *Carnegie Mellon University*. [Online]. Available: <http://www.cmu.edu/gelfand/k12-teachers/polymers/natural-synthetic-polymers/>. [Accessed: 09-Mar-2017].
- [85] C. R. Bruce, T. N. Williams, and W. Bridgwater, "Solid Polyethylene Plastic Materials," 2,886,471, 1959.
- [86] "Polymethyl Methacrylate: Acrylic," *pmma: Acrylic Sustainable Solutions*. [Online]. Available: <http://pmma-online.eu/about-pmma/>. [Accessed: 16-Mar-2017].
- [87] R. E. Sojka, R. D. Lentz, C. W. Ross, T. J. Trout, D. L. Bjorneberg, and J. K. Aase, "Polyacrylamide effects on infiltration in irrigated agriculture," *J. Soil Water Conserv.*, vol. 53, no. 4, pp. 325–331, 1998.
- [88] A. S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications ☆," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 18–23, 2012.
- [89] X. Liu, Q. Chen, K. Xu, W. Zhang, and P. Wang, "Preparation of Polyacrylamide Aqueous Dispersions Using Poly ( sodium acrylic acid ) as Stabilizer," *J. of Applied Polymer Sci.*, vol. 113, pp. 2693–2701, 2009.
- [90] S. S. Wong, T. T. Teng, A. L. Ahmad, A. Zuhairi, and G. Najafpour, "Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide ( PAM ) in polymer induced flocculation," vol. 135, pp. 378–388, 2006.
- [91] W. Carothers, "Studies on polymerization and ring formation\_ An introduction to the general theory of condensation polymers," vol. 51, pp. 2548–2559, 1929.
- [92] E. R. Lor, "Solda termoplástica através de ultrassom," UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO, 2012.
- [93] R. Guitián, "Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização," 1994.
- [94] P. Miguel and C. Almeida, "Polímeros," *UFP, Porto*, 2004.
- [95] A. M. Ramos, "Mecanismos de Polimerização," in *Ciências dos Polímeros*, 2016, pp. 1–21.
- [96] P. J. Flory, "Types of polymeric substance: Definitions and classifications," in *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York, 1953, pp. 29–66.
- [97] L. Billiet, D. Fournier, and F. D. U. Prez, "Combining " Click " Chemistry and Step-Growth Polymerization for the Generation of Highly Functionalized Polyesters," *J. Polym. Sci.*, vol. 46, pp. 6552–6564, 2008.
- [98] C. Buitrago, "Polycarbonate (PC)." 2004.
- [99] "Step-Growth Polymers." pp. 1–10, 2010.
- [100] D. Olson, "Copolymerizable ultraviolet radiation absorbing compounds and polymers made therewith," 5,321,112, 1994.
- [101] M. Asua, "Step-Growth Polymerization," in *Polymer Reaction Engineering*, 1st ed., 2007, pp. 273–277.
- [102] M. Asua, "Classes of polymerizations," in *Polymer Reaction Engineering*, 1st ed., 2007, pp. 9–15.
- [103] F. H. Strickler, R. Herrmann, F. Strickler, W. Naimark, and P. Dayton, "Processes for producing polymer coatings through surface polymerization," 7,931,932 B2, 2011.
- [104] E. Y. Chen, "Coordination Polymerization of Polar Vinyl Monomers by Single-Site Metal Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 109, pp. 5157–5214, 2009.
- [105] W. Kuran, "Coordination polymerization of heterocyclic and heterounsaturated," *rog. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 919–992, 1998.
- [106] M. D. Attieh, Y. Zhao, A. Elkak, A. Falcimaigne-cordin, and K. Haupt, "Molecularly Imprinted Polymers Enzyme-Initiated Free-Radical Polymerization of Molecularly



- Imprinted Polymer Nanogels on a Solid Phase with an Immobilized Radical Source," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, pp. 3339–3343, 2017.
- [107] J. V. Crivello, "Cationic Polymerization - - Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 62, pp. 1–44, 1984.
- [108] M. Morton and L. Fetters, "Anionic polymerization Vinyl monomers," *Rubber Chemistry Technol.*, vol. 48, pp. 359–409, 1975.
- [109] D. Thayer, "Bulk polymerization process," 3,349,070, 1967.
- [110] J. F. Nelson and A. Small, "Solution polymerization process," 2,400,129 \_ um'rso, 1946.
- [111] R. A. Piloni, "Suspension polymerization process," 2,979,491, 1961.
- [112] "Emulsion polymerization process," 2,434,536, 1948.
- [113] A. M. Ramos, "Processos de Polimerização," *Ciências dos Polímeros*, pp. 1–16, 2015.
- [114] E. Vivaldo-Lima and E. Saldívar-Guerra, "Bulk and Solution processes," in *Handbook of Polymers Synthesis, Characterization and Processing*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 273–274.
- [115] E. Vivaldo-Lima and E. Saldívar-Guerra, "Suspension polymerization," in *Handbook of Polymers Synthesis, Characterization and Processing*, 1st ed., J. Wiley, Ed. 2013, pp. 305–307.
- [116] E. Vivaldo-Lima and E. Saldívar-Guerra, "Emulsion polymerization," in *Handbook of Polymers Synthesis, Characterization and Processing*, 1st ed., J. Wiley, Ed. 2013, pp. 295–303.
- [117] I. S. M. Hurley, "Emulsion of polymerization using polymeric surfactants," 6,020,061, 2000.
- [118] H. Mark, "Acrylamide Polymers.," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., 2004, pp. 41–45.
- [119] R. Baumann, M. J. Radler, N. Roussel, and H. Bessaies-Bey, "Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes," *Cem. Concr. Res. J.*, vol. 76, pp. 98–106, 2015.
- [120] H. Wang, J. Sang, L. Guo, J. Zhu, and J. Jin, "Solubility of Polyacrylamide in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng.*, 2016.
- [121] A. Kreiba, "Rheological Properties," Concordia University, 2000.
- [122] "Acrylamide," *IARC Monogr.*, vol. 60, pp. 389–392, 1991.
- [123] H. Zheng, J. Ma, F. Ji, X. Tang, W. Chen, J. Zhu, Y. Liao, and M. Tan, "Synthesis and Application of Anionic Polyacrylamide in Water Treatment," *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 13, pp. 7071–7074, 2013.
- [124] P. Rengasamy, D. Warrington, and I. Shainberg, "Water Quality and PAM interactions in reducing surface sealing," vol. 149, no. 5, pp. 301–307, 1990.
- [125] A. Rabiee, M. E. Zeynali, and H. Baharvand, "Synthesis of High Molecular Weight Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation on its Properties," *Iran. Polym. J.*, vol. 14, no. 7, pp. 603–608, 2005.
- [126] J. Chatterji and H. Services, "Applications of Water-Soluble Polymers in the Oil Field," *J. Pet. Technol.*, pp. 1–15, 1981.
- [127] M. O. Ogedengbe, "Polyelectrolytes in the treatment of wastewaters," Iowa State University, 1972.
- [128] K. C. Taylor and H. A. Nasr-el-din, "Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery : A literature review," *J. Pet. Sci. Eng.* 19, vol. 19, pp. 295–280, 1998.
- [129] A. A. Bakar, A. Hassan, A. Fuad, and M. Yusof, "Effect of Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Filled UPVC Composites," *Iran. Polym. J.*, vol. 14, no. 7, pp. 627–635, 2005.
- [130] B. Bolto and J. Gregory, "Organic polyelectrolytes in water treatment," *Water Res.*, vol. 41, pp. 2301–2324, 2007.
- [131] K. A. Klimchuk, M. B. Hocking, and S. Lowen, "Characterization of the Cationic Derivatives of Poly ( acrylamide-co-N-t-butylacrylamide )," *J. Polym. Sci.*, vol. 39, pp. 2525–2535, 2001.
- [132] N. Gungor and S. Karaoglan, "Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems," *Mater. Lett.*, vol. 48, pp. 168–175, 2001.
- [133] C. Collin and B. Fr, "HYDRO-SEEDING MIXTURE," 7,504,445 B2, 2009.
- [134] M. Wei, Y. Gao, X. Li, and M. J. Serpe, "Stimuli-responsive polymers and their applications," *R. Soc. Chem.*, vol. 8, pp. 127–143, 2016.
- [135] S. Dai, K. Chiu, and P. Ravi, "pH-Responsive polymers: synthesis , properties and applications," *R. Soc. Chem.*, vol. 4, pp. 435–449, 2008.
- [136] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, and K. K. Sen, "Studies on thermoresponsive polymers :

- Phase behaviour , drug delivery and biomedical applications," *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 99–107, 2015.
- [137] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, M. T. Ong, P. V Braun, and T. J. Marti, "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials," *Nature*, vol. 459, pp. 68–72, 2009.
- [138] H. Oliveira, O. Sandre, J. Thévenot, and S. Lecommandoux, "Magnetic responsive polymer composite materials," *R. Soc. Chem.*, 2013.
- [139] T. Tanaka, I. Nishio, S. Sun, and S. Ueno-Nishio, "Collapse of Gels in an Electric Field," *AAAS*, vol. 218, no. 4571, pp. 467–469, 1982.
- [140] B. A. Syed, "Conducting polymers and the evolving electronics technology," *NASA/JSC*, 2000.
- [141] E. Saion, M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya, and E. Mahmud, "Conjugated Conducting Polymers : A Brief Overview," *ResearchGate*, pp. 63–68, 2007.
- [142] R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, "Conducting Polymers : Synthesis , Properties and Applications," *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 110–124, 2015.
- [143] D. A. Seanor, "Charge Transfer in Polymers," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 4, pp. 317–3, 1965.
- [144] B. M. Armand, "Polymers with Ionic Conductivity," *Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 278–286, 1990.
- [145] X. Yi, G. Wu, and Y. Pan, "Properties and Applications of Filled Conductive Polymer Composites," *Polym. Int.*, vol. 44, pp. 117–124, 1997.
- [146] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, and L. H. C. Mattoso, "Uso de Polímeros Condutores em Sensores," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 7.2, pp. 62–77, 2012.
- [147] J. Melo, M. Moreno, H. Burrowa, and M. Gil, "IV.4-Síntese e caracterização electroquímica de polímeros condutores," in *Química de Polímeros*, 2004.
- [148] L. Dai, "Conjugated Conducting Polymers," in *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, 2004, pp. 41–60.
- [149] M. G. Roemmler, "Graphite polymers and methods of use," US 6,746,626 B2, 2004.
- [150] Y. Wang and X. Jing, "Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 16, pp. 344–351, 2005.
- [151] M. Sundberg, "Method for preparing electronic and electro-optical components and circuits based on conducting polymers," EU 0442123A1, 1990.
- [152] L. Ghasemi-mobarakeh, M. P. Prabhakaran, and M. Morshed, "Application of conductive polymers , scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering," *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, vol. 5, pp. 17–35, 2011.
- [153] R. V Gregory, W. Kimbrell, and H. Kuhn, "Conductive textiles," *Synth. Met.*, vol. 28, p. 823, 1989.
- [154] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Acta Biomaterialia Conductive polymers : Towards a smart biomaterial for tissue engineering," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 6, pp. 2341–2353, 2014.
- [155] A. G. MacDiarmid, "'Synthetic Metals' : A Novel Role for Organic Polymers ( Nobel Lecture )," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2581–2590, 2001.
- [156] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer, "Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 37, no. 22, pp. 5017–5047, 1996.
- [157] H. Shirakawa and A. G. Macdiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, 1977.
- [158] G. Baker, F. Bates, G. Baker, F. B. Soluble, P. Journal, and D. P. Colloques, "Soluble polyacetylene," *J. Phys.*, vol. 44, no. 6, pp. 11–16, 1983.
- [159] W. Li, H. Huang, and J. Deng, "Particles of polyacetylene and its derivatives: preparation and applications," *Polym. Chem.*, pp. 8–10, 2013.
- [160] D. D. Ateh, H. A. Navsaria, P. Vadgama, J. R. S. Interface, D. D. Ateh, H. A. Navsaria, and P. Vadgama, "Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues," *J. R. Soc. Interface*, vol. 3, pp. 741–742, 2006.
- [161] A. Teixeira, Â. Araújo, C. Almeida, D. Abre, I. Oliveira, J. Martins, and J. Fonseca, "Polímeros Condutores : Polipirrole," 2014.
- [162] T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, "Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications," *Russ. Acad. Sci. Turpion*, vol. 443, 1997.
- [163] S. Korea, "Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole," *Synth. Met.*, vol. 84, pp. 137–140, 1997.

- [164] X. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, and A. J. Epstein, "Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline," *Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 2545–2555, 1996.
- [165] D. S. Vicentini, R. V. Salvatierra, A. J. G. Zarbin, and L. G. Dutra, "Synthesis and Characterization of Carboxyl-Substituted Polyanilines Doped with Halogenated Acids: Combining Conductivity with Solubility," *Chem. Soc.*, vol. 25, no. 11, pp. 1939–1947, 2014.
- [166] J. Stejskal, "Polyaniline: Preparation of a conducting polymer," *Int. Union Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, 2002.
- [167] I. Sapurina and M. Shishov, "Oxidative Polymerization of Aniline : Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures," in *New Polymers for Special Applications*, p. 255.
- [168] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, and A. G. Macdiarmid, "Effect of Sulfonic Acid Group on Polyaniline Backbone," vol. 63, no. 9, pp. 2665–2671, 1991.
- [169] Q. Tang, J. Wu, H. Sun, J. Lin, S. Fan, and D. Hu, "Polyaniline / polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure," *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 2, pp. 215–219, 2008.
- [170] E. M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation , characterization , and applications: A review," *J. Adv. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 105–121, 2015.
- [171] H. Naarmann, "Conducting Polymers," in *HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS*, R. S. Porter, Ed. 2005.
- [172] R. Vijayaraghavan and S. Rao, "Charge transfer polymerization process for obtaining low molecular weight polymers having high yields," 5,998,555, 1999.
- [173] S. Liu, J. Shi, E. W. Forsythe, S. M. Blomquist, and D. Chiu, "Polymer charge-transfer complexes for opto-electronic applications," *Synth. Met.*, vol. 159, pp. 1438–1442, 2009.
- [174] R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, P. G. Rao, and K. V. Raghavan, "Influence of molecular weight and tacticity on thermal stabilities of hydroquinone promoted CT polymerization of styrene and alkylmethacrylates," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, pp. 2569–2579, 2000.
- [175] C. V. Francis, M. White, and R. Harelstad, "Polymeric charge transfer complexes for nonlinear optical applications," 5,185,102, 1993.
- [176] A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, and D. Jérôme, "Superconductivity in a synthetic organic conductor ( TMTSF ) 2PF 6 To cite this version :," *J. Phys.*, vol. 41, pp. 95–98, 1980.
- [177] D. J. T. Hill, J. J. O'Donnell, and P. W. O'Sullivan, "The role of Dono-acceptor complexes in polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 8, pp. 215–276, 1982.
- [178] T. Natsume, Y. Akana, K. Tanabe, Y. Shirota, H. Hirata, S. Kusabayashi, and H. Mikawa, "Mechanism of Charge-transfer Polymerizations : Polymerization of N-Vinylcarbazole with Tetrachloro-p-benzoquinone in Benzene," *Chem. Commun.*, p. 189, 1969.
- [179] L. Dai, "Charge Transfer Polymers," in *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, 2004, p. 64.
- [180] P. V. Wright, "Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly (ethylene oxide )," *Br. Polym. J.*, vol. 7, pp. 319–327, 1975.
- [181] L. Dai, "Ionically Conducting Polymers," in *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, 2004, p. 68.
- [182] L. Rosenmeier and C. Knutz, "Ion-Conductive polymers," 5,789,106, 1998.
- [183] A. Agrawal, F. Grimes, P. Allemdad, and M. Trosky, "Ion conducting polymers," 5,300,374, 1994.
- [184] A. Chiolle, P. Manaresi, A. Mastragostino, L. Meneghello, A. Munari, and F. Pilati, "Conductive polymers with ionic conductance," 5,393,620, 1995.
- [185] A. R. Blythe, "Conduction in Polymers," in *Electrical Properties of Polymers*, 1st ed., London, 1980, pp. 90–92.
- [186] L. Dai, "Conductively Filled Polymers," in *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*, 2004, pp. 72–76.
- [187] A. Geim and K. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [188] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011.
- [189] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene / Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6515–6530, 2010.
- [190] J. Song, X. Wang, and C. Chang, "Preparation and Characterization of Graphene Oxide," *J. Nanomater.*, 2014.

- [191] S. C. Ray, "Application and Uses of Graphene," in *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, 2015, pp. 1–31.
- [192] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics," vol. 4, no. August, pp. 611–622, 2010.
- [193] S. Bae, S. J. Kim, D. Shin, J. Ahn, and B. Hong, "Towards industrial applications of graphene electrodes," *Phys. Scr.*, pp. 1–8, 2012.
- [194] L. Lancellotti, T. Polichetti, F. Ricciardella, O. Tari, S. Gnanapragasam, S. Daliento, and G. Di Francia, "Graphene applications in Schottky barrier solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 390–394, 2012.
- [195] S. J. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, and J. Kim, "Fabrication of highly conducting and transparent graphene films," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 6, pp. 1815–1823, 2010.
- [196] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, 2015.
- [197] L. Ren, T. Liu, J. Guo, S. Guo, X. Wang, and W. Wang, "A smart pH responsive graphene / polyacrylamide complex via noncovalent interaction," *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 1–7, 2010.
- [198] M. Fang, K. Wang, H. Lu, and S. Nutt, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 7098–7105, 2009.
- [199] H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, R. Chen, and C. Xu, "Preparation and properties of graphene nanosheets – polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 484, no. 4–6, pp. 247–253, 2010.
- [200] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. Abdurrahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene / polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 8, pp. 1837–1846, 2011.
- [201] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282–286, 2006.
- [202] A. Österholm, T. Lindfors, J. Kaupila, P. Damlin, and C. Kvarnström, "Electrochimica Acta Electrochemical incorporation of graphene oxide into conducting polymer films," *Electrochim. Acta*, vol. 83, pp. 463–470, 2012.
- [203] N. H. Kim, T. Kuila, J. H. Lee, and S. Banerjee, "Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites," in *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*, Y. Dong and A. K.-T. Lau, Eds. 2015, pp. 133–149.
- [204] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. Hoon, S. Bose, and J. Hee, "Progress in Polymer Science Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [205] J. Shen, B. Yan, T. Li, Y. Long, N. Li, and M. Ye, "Study on graphene-oxide-based polyacrylamide composite hydrogels," *Composites*, vol. 43, pp. 1476–1481, 2012.
- [206] M. Hill, "Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints," no. 189, 1964.
- [207] S. F. Bartolucci, J. Paras, M. A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, and N. Koratkar, "Graphene – aluminum nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, pp. 7933–7937, 2011.
- [208] H. Kim and C. W. Macosko, "Processing-property relationships of polycarbonate / graphene composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 15, pp. 3797–3809, 2009.
- [209] F. Gauthy, A. Sanguineti, F. D'aprille, and P. D'Orazio, "Process for producing graphene-polymer nanocomposites," WO2013127712 A1, 2013.
- [210] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, and N. . Somasiri, "Polyaniline: Synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis," in *Conducting Polymers*, 1987, pp. 105–111.
- [211] X. Wei and A. J. Epstein, "SYfiTH | TE Synthesis of highly sulfonated polyaniline," vol. 74, pp. 123–125, 1995.
- [212] S. Pei and H. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2011.
- [213] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, and Y. Wu, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 1558–1565, 2007.
- [214] Q. Tang, J. Wu, H. Sun, S. Fan, D. Hu, and J. Lin, "Superabsorbent conducting hydrogel

- from poly ( acrylamide-aniline ) with thermo-sensitivity and release properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 73, pp. 473–481, 2008.
- [215] A. M. P. Hussain and A. Kumar, "Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline," *Indian Acad. Sci.*, vol. 26, no. 3, pp. 329–334, 2003.
- [216] Y. Atassi, M. Tally, and M. Ismail, "Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization Doping effects on electrical conductivity," *High. Inst. Appl. Sci. Technol. HIAST, P.O. Box 31983, Damascus, Syria. Abstr.*
- [217] N. P. S. Chauhan, R. Ameta, R. Ameta, and S. C. Ameta, "Thermal and conducting behaviour of emeraldine base ( EB ) form of polyaniline ( PANI )," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 18, pp. 118–122, 2011.
- [218] H. Nalwa, "Electronic and Photonic Properties," in *Advance Functional Molecules and Polymers*, Volume 3.,  
[https://books.google.pt/books?id=U4G3eeEZWDwC&pg=PA106&lpg=PA106&dq=blue%20emeraldine%20base&source=bl&ots=pIMQ-5bGz7&sig=vbT6TaFyBJHsa4Ad692cZN65Ooo&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwi2qqrM\\_NnVAhVDChoKHQRNDzIQ6AEIbTAK#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pt/books?id=U4G3eeEZWDwC&pg=PA106&lpg=PA106&dq=blue%20emeraldine%20base&source=bl&ots=pIMQ-5bGz7&sig=vbT6TaFyBJHsa4Ad692cZN65Ooo&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwi2qqrM_NnVAhVDChoKHQRNDzIQ6AEIbTAK#v=onepage&q&f=false), 2001, p. 106.
- [219] C. Barbero, M. C. Miras, B. Schnyder, O. Haas, and R. Kotz, "Sulfonated Polyaniline Films as Cation Insertion Electrodes for Battery Applications," *J. MATER. CHEM.*, vol. 4, pp. 1775–1783, 1994.
- [220] Y. Tao, J. X. Zhao, and C. X. Wu, "Polyacrylamide hydrogels with trapped sulfonated polyaniline," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 1342–1349, 2005.
- [221] J. Maitra and V. K. Shukla, "Cross-linking in Hydrogels - A Review," *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 25–31, 2014.
- [222] E. Anderson and G. Ussher, "Understanding the Resistivities Observed in Geothermal Systems," *Proc. World Geotherm. Congr.*, pp. 1915–1917, 2000.
- [223] Q. Tang, J. Lin, and J. Wu, "The Preparation and Electrical Conductivity of Polyacrylamide/ Graphite Conducting Hydrogel," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, pp. 1490–1495, 2008.
- [224] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–229, 2013.
- [225] J. Gensheimer, J. Broaddus, Y. Lin, and Y. Cao, "Scalable Production of Reduced Graphene Oxide ( rGO ) from Graphite Oxide ( GO )," *J. Artic.*, pp. 39–42, 2014.
- [226] N. Cao and Y. Zhang, "Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers ' Method and Related Characterization," *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–6, 2014.



## 7. ANEXOS

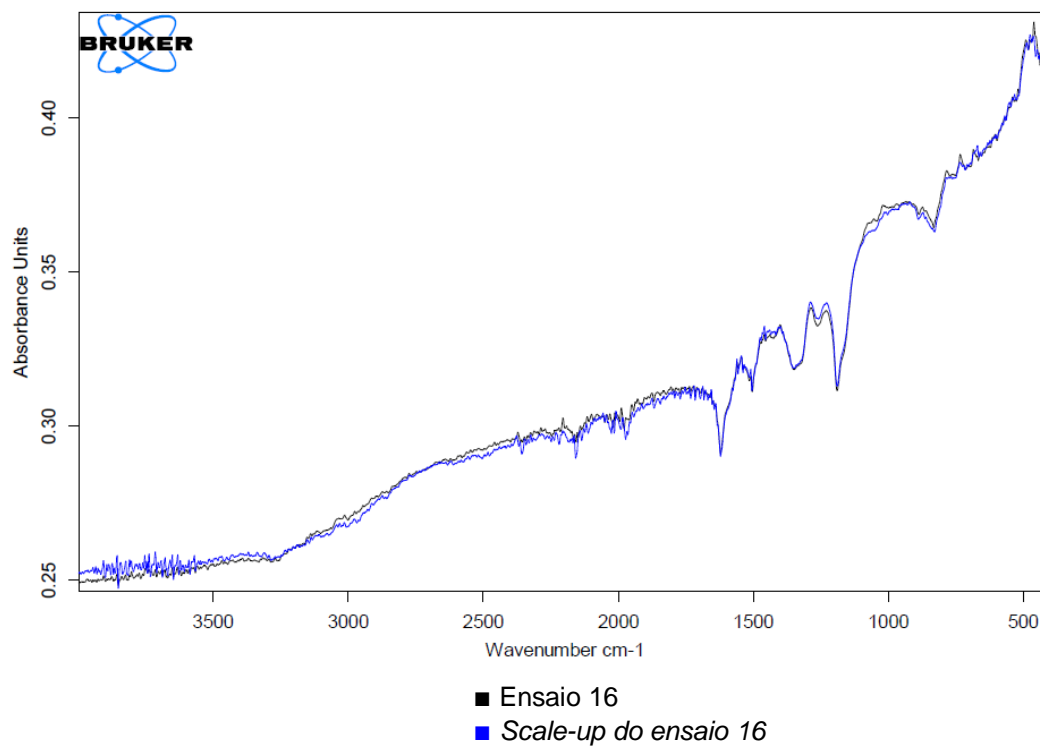


Figura 7.1 – FTIR-ATR do ensaio 16 e do *scale-up* do mesmo, síntese de EBh

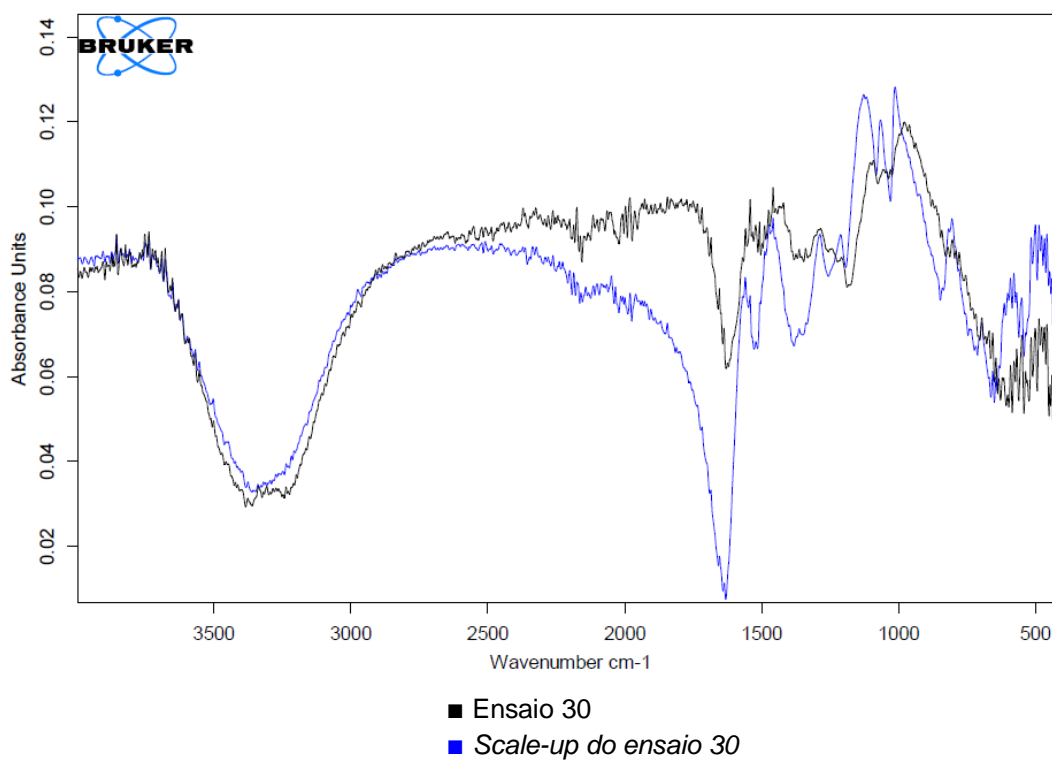


Figura 7.2 – FTIR-ATR do ensaio 30 e do *scale-up* do mesmo, síntese de SPANI

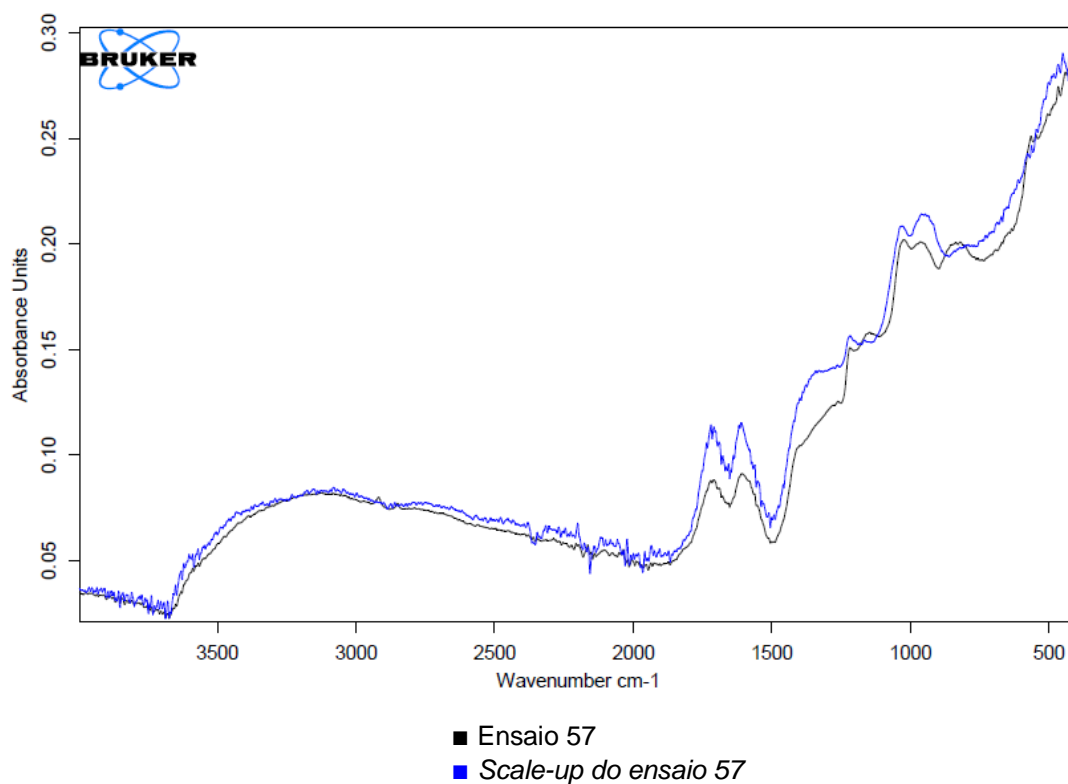


Figura 7.3 – FTIR-ATR do ensaio 57 e do *scale-up* do mesmo, síntese de OG

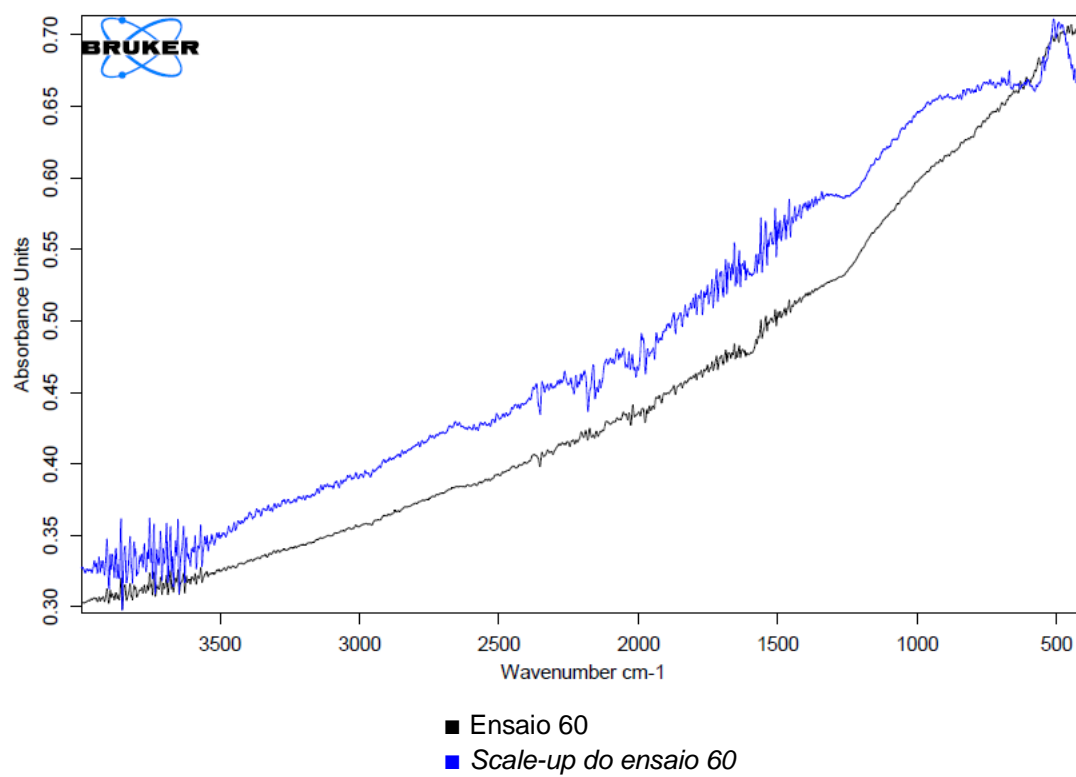


Figura 7.4 – FTIR-ATR do ensaio 60 e do *scale-up* do mesmo, síntese de OGr